JUN 30 1925

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MIKOSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

115. BAND, 5./6. HEFT

MIT 27 FIGUREN IM TEXT UND AUF TAFELN

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1925

Ausgegeben am 16. April 1925

Inhalt.

Seite

J. N. Brönsted, Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. II. 337

M. Centnerszwer und *B. Bruns*, Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. I. Geschwindigkeit der Dissoziation des Magnesiumkarbonats. (Mit 4 Figuren im Text) . . 365

H. Ulich, Über die Messung sehr hoher Elektrolytwiderstände mit Hilfe der Kohlrauschschen Methode. (Mit 1 Figur im Text) 377

J. R. Katz und *H. Mark*, Die Änderungen im Faserröntgenogramm der Zellulose bei der Quellung in konzentrierten wässerigen Lösungen. (Mit 17 Figuren auf 5 Tafeln) 385

Sery. Wosnessensky, Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssigen Phasen. I. (Mit 2 Figuren im Text) 405

Karl Horovitz, Über die Ausbildung von Mischelektroden an Phasengrenzen. (Zugleich Antwort an die Herren Ph. Gross und O. Halpern) 424

Ernst Cohen und *A. L. Th. Moesveld*, Gleichgewichte im System Zinksulfat-Wasser. (Mit 2 Figuren im Text) 433

Ernst Cohen und *C. W. G. Hetterschij*, Die Löslichkeitskurven des Zinksulfats. (Mit 1 Figur im Text) 440

Sachregister zu Band 101—115 445

Autorenregister zu Band 101—115 461

Bücherschau.

Paul Niggli, Lehrbuch der Mineralogie. I. Teil: Allgemeine Mineralogie. Zweite Auflage . . 444

1215

Rotierende Öl-Luftpumpe D. R. P.

Pfeiffer

Hochvacuum-Pumpen D. R. P.

Stündl. Saugleistung bis 120 cbm.
Vacua bis 1/1000000 mm Hg.

*

Photometer
Funkeninduktoren
Schnellviskosimeter D. R. P.

*

Quecksilber-Dampfstrahl-Pumpen

Ganz aus **Stahl** — D. R. P. angemeldet

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12 — Physikalische Zeitschr. pag. 463

ARTHUR PFEIFFER, WETZLAR 14

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. II.

Von

J. N. Brönsted.

(Aus dem physik.-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Eingegangen am 5. 2. 25.)

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde, auf Grundlage einiger Betrachtungen über den Mechanismus chemischer Reaktionen und die kinetische Bedeutung des Aktivitätsbegriffes eine Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit abgeleitet, die sich von der Formel der klassischen Theorie in wesentlichen Punkten unterscheidet. Für einen bimolekularen Vorgang zwischen den Molekülen A und B lautet sie:

$$h = k c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_X} \tag{1}$$

wo k eine Konstante, c_A, c_B, f_A und f_B die den Molekülen entsprechenden Konzentrationen und Aktivitätskoeffizienten und f_X der Aktivitätskoeffizient des „kritischen Komplexes", d. h. einer durch Zusammenstoss der beiden Molekülarten A und B gebildeten in Umwandlung begriffenen Molekülfiguration bedeuten. Die Formel ist mit der folgenden:

$$h = k a_A a_B \frac{1}{f_X} \tag{2}$$

wo a die Aktivität bedeutet, definitionsmässig identisch.

In analoger Weise sind Ausdrücke für Reaktionen anderer Ordnung aufzuschreiben, z. B. für eine monomolekulare Reaktion, die in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).

der Umwandlung des Moleküls A besteht:

$$h = kc_A \frac{f_A}{f_X} = ka_A \frac{1}{f_X}. \quad (3)$$

Schon in der genannten Arbeit konnte die Formel durch ein recht umfassendes Versuchsmaterial verifiziert werden. Seitdem sind im hiesigen Laboratorium eine Anzahl verschiedenartiger Reaktionen untersucht worden, die sich in Übereinstimmung mit der Theorie erwiesen haben, worüber in besonderen Publikationen berichtet worden ist[1]) oder berichtet werden soll. Überdies sind in der Literatur zahlreiche noch nicht zitierte Beispiele zu nennen, deren Verlauf mit Hilfe der Formel (1) erklärt werden kann. Wir wollen z. B. die von Bredig[2]) und seine Schüler genau studierte Sekundärreaktion in der Diazoessigesterkatalyse erwähnen, deren eigentümlicher mit der klassischen Theorie unvereinbarer Reaktionsverlauf durch Anwendung der neuen Formel ohne Schwierigkeit dargestellt werden kann, und ferner die zwischen Hyposulfit und Monobromacetat sich abspielende Reaktion, in der Krapivin[3]) eine der Theorie entsprechende sehr starke positive Salzwirkung nachweisen konnte. Auch soll auf die Untersuchungen von Bray und Livingston[4]) aufmerksam gemacht werden.

Mit der theoretischen Begründung der Formel hat sich nun N. Bjerrum[5]) in einer kürzlich erschienenen Arbeit beschäftigt. Seine Betrachtungen führen ihn zwar zu einer Bestätigung der Formel, er betrachtet jedoch den Begriff der Aktivität und des Aktivitätskoeffizienten, den ich bei der Ableitung benutzt habe, als nicht geeignet für die Behandlung von Problemen kinetischer Natur, und sieht vielmehr die Begründung der Formel in der Annahme, die er unter dem Namen: „die Konzentrationshypothese" einführt.

Ferner ist eine theoretische Arbeit von J. A. Christiansen[6]) zu nennen, in dem der Verfasser von molekularkinetischem Standpunkt und mit Anwendung der Debye-Hückelschen Theorie der Elektrolyte eine Ableitung der neuen Formel liefert.

---

[1]) Brönsted und Teeter jr., Journ. Phys. Chem. **28**, 579 (1924).

[2]) Bredig und Fraenckel, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 525 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 202 (1907); Bredig und Ripley, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 4014 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 439 (1913).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2048 (1923).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 82 (1924).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 35 (1924).

Da es von grosser Bedeutung ist über die Grundlage der kinetischen Formel möglichst klar zu werden, und es sich überhaupt um Fragen von grosser Wichtigkeit für die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit handelt, ist eine Besprechung der Hauptprinzipien dieser theoretischen Arbeiten und ein Vergleich derselben mit der für meine Behandlung der Frage grundlegenden Auffassung erforderlich. Ich ergreife aber gleichzeitig auch die Gelegenheit, meine Gesichtspunkte etwas schärfer zu präzisieren und zu erweitern. Dies scheint um so mehr geboten, als Bjerrum den Gedankengang meiner früheren Behandlung in wesentlichen Punkten missverstanden und unrichtig wiedergegeben hat.

2. Die Bedeutung des Begriffes der Aktivität und des Aktivitätskoeffizienten für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit. Ableitung der Geschwindigkeitsformel.

In dem Versuch, die elementaren Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit aufzustellen, müssen wir uns die möglichst einfachen Bedingungen vorstellen, d. h. wir müssen reine Vorgänge, die nicht durch mehrfache Reaktionsmöglichkeiten oder sonstige Komplikationen gestört werden, ins Auge fassen. Wenn wir etwa einen bimolekularen Vorgang mittels des Reaktionsschemas:

$$A + B \rightarrow \text{Reaktionsprodukt}$$

veranschaulichen, so werden wir daher durch dieses Schema nicht nur den stöchiometrischen Verlauf des Vorgangs darstellen, sondern auch damit anzeigen, dass die Reaktion nur dadurch instand kommen kann, dass die beiden Moleküle A und B bei Zusammenstoss in eindeutiger Weise reagieren. Es unterliegt dann keinem Zweifel, dass die Reaktionsgeschwindigkeit eines solchen Vorgangs bei konstanten äusseren Bedingungen und in einem unveränderten Medium genau dem klassischen Ausdruck der Geschwindigkeit:

$$h_1 = k_1 c_A c_B \tag{4}$$

entsprechen muss.

Unter den geschilderten Bedingungen sind aber Konzentration c und Aktivität a einander proportional, oder bei geeigneter Definition eines Standardzustandes gleich, und daher gilt unter diesen einfachen Reaktionsbedingungen ebensogut die Beziehung:

$$h_1 = k_1 a_A a_B. \tag{5}$$

Betrachten wir nun den bimolekular umkehrbaren Vorgang:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

ebenfalls in sehr verdünnter Lösung in einem unveränderten Medium verlaufend. Nach den obigen Voraussetzungen müssen die Gleichungen (4) und (5) für die Umwandlungen des linksstehenden Systems uneingeschränkte Gültigkeit beibehalten, während analog für die Umwandlung des rechtsstehenden Systems:

$$h_2 = k_2 c_C c_D \tag{6}$$

und

$$h_2 = k_2 a_C a_D \tag{7}$$

geschrieben werden kann. Diese Gleichungen müssen unbedingt gültig sein, indem die Voraussetzungen, die für die Ausdrücke der einseitig verlaufenden Reaktion grundlegend sind, durch die Umkehrbarkeit des Vorgangs nicht geändert worden sind.

Wenn das Medium, in dem sich die Reaktionen abspielen, geändert wird, sind die obigen Gleichungen aber nicht mehr gültig, die Geschwindigkeitskonstanten sind nur bei unverändertem Medium konstant. Wir können der Wirkung des geänderten Mediums Rechnung tragen dadurch, dass wir gewisse Koeffizienten α und β einführen. Wir können schreiben:

$$h_1 = k_1 \alpha_1 c_A c_B = k_1 \beta_1 a_A a_B \tag{8}$$

und

$$h_2 = k_2 \alpha_2 c_C c_D = k_2 \beta_2 a_C a_D \tag{9}$$

in denen k_1 und k_2 fortwährend vom Medium unabhängige Konstanten sind, α_1, α_2, β_1 und β_2 dagegen Koeffizienten, die, wenn das Medium sich verändert, ebenfalls geändert werden. Die Änderungen des Mediums, wovon hier die Rede ist, beziehen sich nicht nur auf solche Veränderungen, die eine veränderte Zusammensetzung des Lösungsmittels veranlasst, sondern auch auf solche Änderungen, die von Konzentrationsvariationen der reagierenden Stoffe selbst herrühren, die nun nicht mehr in grosser Verdünnung zugegen sein brauchen. Wir haben also, indem wir vom idealen zum realen Fall übergehen, Geschwindigkeits-„Konstanten“ eingeführt, die als Produkte der idealen Geschwindigkeitskonstanten k und der variablen α- und β-Koeffizienten sich darstellen lassen. Diese Koeffizienten können für ein willkürlich gewähltes Standard-Lösungsmittel gleich eins gesetzt werden und ändern sich im übrigen mit dem Medium in unbekannter Weise, ein Umstand, der vielleicht beim ersten Anblick die gewonnenen Beziehungen als wenig wertvoll erscheinen lässt.

Wenn wir aber berücksichtigen, dass im Gleichgewicht $h_1 = h_2$ und weil ferner:

$$\frac{a_C a_D}{a_A a_B} = K_a \tag{10}$$

wo K_a die thermodynamische, vom Medium unabhängige Gleichgewichtskonstante bedeutet, ergibt sich mittels (5) und (7):

$$K_a = \frac{k_1}{k_2} \tag{11}$$

und mittels (8) und (9):

$$K_a = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\beta_1}{\beta_2} \tag{12}$$

woraus schliesslich:

$$\beta_1 = \beta_2 . \tag{13}$$

Wir sind somit zur wichtigen Folgerung gelangt, dass die β-Koeffizienten zweier reziproken Vorgänge gleich sind, wenn die Geschwindigkeitsgesetze mit Hilfe der Aktivität der reagierenden Stoffe formuliert werden. Für die Geschwindigkeit einer chemischen bimolekularen Reaktion gilt daher die allgemein gültige Gleichung:

$$h = k\beta a_A a_B \tag{14}$$

wo k eine von der Reaktion abhängige, vom Medium aber unabhängige Konstante, und β eine der betrachteten und der reziproken Reaktion gemeinsame Funktion des Mediums bedeutet.

Wir müssen beachten, dass in dieser Ableitung mit a die Aktivität im ursprünglichen Sinne des Wortes[1]) bezeichnet wird, d. h. eine Grösse, die bei heterogenem Verteilungsgleichgewicht eines Stoffes in zwei Phasen für diesen Stoff identische Werte in den beiden Phasen besitzt.

Es ist natürlich möglich mit Hilfe der Konzentration statt der Aktivität Ausdrücke, die mit (10), (11) und (12) analog sind, zu formulieren. Da die Gleichgewichtskonstante K_c aber, im Gegensatz zu K_a, vom Medium nicht unabhängig ist, lässt sich daraus eine mit (13) analoge Gleichung nicht ableiten. Die Koeffizienten α_1 und α_2 verändern sich bei verändertem Medium unabhängig voneinander und die entsprechenden Gleichungen sind daher für die weitere Entwicklung wertlos. Daraus erhellt in sehr schlagender Weise die Überlegenheit des Aktivitätsbegriffes über die Konzentration in der Ableitung und Formulierung kinetischer Gesetze.

Unsere Betrachtungen, die sich bisher auf bimolekulare Vorgänge als Beispiel bezogen haben, lassen sich, was ohne weiteres einleuchtet, auch auf Reaktionen anderer Ordnung anwenden, und z. B. müssen wir für eine monomolekulare Umwandlung:

$$A \rightleftarrows B$$

[1]) G. N. Lewis, Proc. Amer. Acad. **43**, 259 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 129 (1907).

einen entsprechenden Ausdruck, nämlich, für die rechtsgehende Reaktion:

$$h = k\beta a_A \tag{15}$$

aufschreiben können, wo wiederum k eine Konstante und β der für die beiden reziproken Reaktionen gemeinsame Koeffizient bedeutet.

Es ist wichtig, zu bemerken, dass wir bei der Ableitung von (14) und (15) nicht vorausgesetzt haben, dass die beiden in der Reaktion teilnehmenden Stoffe nur als Moleküle A und B vorhanden sind. Die Gleichungen werden daher unverändert gültig bleiben, wenn diese Moleküle an willkürlichen Dissoziations- und Assoziationsvorgängen mit oder ohne Teilnahme des Lösungsmittels beteiligt sind. Solche Vorgänge werden nur die Folge haben, dass Änderungen des Mediums die Aktivitäten a_A und a_B in anderer Weise beeinflussen werden, als es bei der alleinigen Anwesenheit der einfachen Moleküle der Fall wäre.

Wie ist nun der hier auf thermodynamischer Grundlage gefundene Satz von der Gleichheit der β-Koeffizienten kinetisch zu interpretieren? Wenn wir uns erinnern, dass die beiden reziproken Systeme in ihrer Beeinflussung vom Medium als ganz unabhängig voneinander betrachtet sein müssen, solange die Systeme wirklich in den voneinander verschiedenen Anfangs- und Endzuständen bestehen, scheint die Möglichkeit einer kinetischen Deutung des Satzes darin zu finden zu sein, dass die beiden Systeme in einem für die reziproken Umwandlungen entscheidenden, gemeinsamen Zustand auftreten können, der als eine Art von Übergangszustand betrachtet werden muss. Wenn die Systeme sich in diesem Übergangszustand finden, haben wir, unabhängig von der Richtung des reziproken Prozesses mit den gleichen Komplexen zu tun, nämlich, was ich in der vorigen Abhandlung als „kritische Komplexe" bezeichnet habe. Wir können daher als die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge im Fall der bimolekularen reziproken Reaktion die folgenden

$$A + B \rightarrow X$$

und

$$C + D \rightarrow X$$

wo X den gemeinsamen kritischen Komplex darstellt, annehmen, ebenso wie für die monomolekularen Vorgänge:

$$\overset{\cdot}{A} \rightarrow X$$

und

$$B \rightarrow X$$

geschrieben werden kann, und es wird daraus sofort verständlich, dass Änderungen des Mediums, bei konstanter Aktivität der reagierenden Moleküle, dieselben Geschwindigkeitsveränderungen in den beiden Reaktionen hervorrufen kann, indem es in den beiden Fällen sich um einen Einfluss auf den gemeinsamen X-Komplex handelt.

Die β-Koeffizienten sind somit als Funktionen der Eigenschaften der kritischen Komplexe aufzufassen. Um die Form dieser Funktion auszufinden, wollen wir zunächst die Gleichungen (14) und (15) folgendermassen umformen:

$$h = k\beta c_A c_B f_A f_B \tag{16}$$

und

$$h = k\beta c_A f_A \tag{17}$$

bzw. für bi- und monomolekulare Prozesse geltend.

Die Ursache, warum wir den Ausdruck eines monomolekularen Vorgangs — den wir hier als den einfachsten zuerst betrachten wollen — nicht einfach

$$h = kc_A$$

schreiben können, ist also, das — aus thermodynamischen Gründen notwendige — Vorhandensein der Faktoren β und f_A in Gleichung (17). Von diesen beiden Faktoren wird durch f_A das Niveau der potentiellen Energie der A-Moleküle in dem gegebenen Medium gemessen, und die Reaktionsgeschwindigkeit würde, wenn bei geändertem Medium der β-Faktor einen konstanten Wert beibehielte, diesem f_A-Koeffizienten proportional ansteigen. Die Geschwindigkeit hängt aber nicht allein vom Potentialniveau des Anfangszustandes ab, ihre Änderung ist vielmehr bei geändertem Medium durch den Niveauunterschied zwischen Anfangs- und kritischem Zustand d. h. durch das Verhältnis $\frac{f_A}{f_X}$ gegeben, indem wir annehmen müssen, dass — aus Symmetriegründen — f_A des Anfangssystems und $\frac{1}{f_X}$ des Endsystems der kinetischen Reaktion: $A \rightarrow X$ die Geschwindigkeit in gleicher Weise beeinflussen. Dementsprechend können wir für die β-Koeffizienten:

$$\beta = \frac{1}{f_X} \tag{18}$$

schreiben, wodurch (17) in der allgemeinen kinetischen Gleichung eines monomolekularen Vorgangs:

$$h = kc_A \frac{f_A}{f_X}$$

oder

$$h = k a_A \frac{1}{f_X}$$

umgeformt wird.

Durch ganz ähnliche Betrachtungen ersehen wir, dass (18) in der Gleichung der bimolekularen Reaktion (16) eingeführt werden kann, wodurch die in der ersten Arbeit aufgestellte, im Anfang dieser Abhandlung zitierten Formeln:

$$h = k c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_X}$$

und

$$h = k a_A a_B \frac{1}{f_X}$$

hervorgehen.

Obwohl die der Gleichung (18) zugrundeliegenden Annahmen sehr wahrscheinlich sind, ist der dadurch ausgedrückte Satz wohl nicht als hypothesenfrei zu bezeichnen. Die ihm zugrundeliegende Annahme kann allgemein folgendermassen ausgedrückt werden: Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Molekül oder ein Molekülsystem von dem normalen Zustand in einen Zustand grosser Unwahrscheinlichkeit übergeht, ist dem Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten im normalen und unwahrscheinlichen Zustand proportional. Mit diesem Satz ist der folgende — aus thermodynamischen Gründen — gleichwertig: Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Molekül von einem sehr unwahrscheinlichen in den normalen Zustand übergeht, ist unabhängig von den Aktivitätskoeffizienten des Moleküls in den betreffenden Zuständen.

Von den Sätzen ausgehend, gelangen wir in sehr einfacher Weise zu den oben aufgestellten Geschwindigkeitsgleichungen, indem wir berücksichtigen, dass es für die Bildungsgeschwindigkeit des unwahrscheinlichen Komplexes gleichgültig sein muss, ob dasselbe nachher reagiert — d. h. ein X-Komplex ist — oder nicht.

Wenn man die Frage aufwerfen würde, ob der Einfluss des Mediums auf die chemischen Reaktionen sich nur in dem Aktivitätskoeffizienten bemerkbar machen kann, so muss im allgemeinen geantwortet werden, dass auch andere Möglichkeiten vorliegen. Die hier entwickelten Formeln sind daher nur in den Fällen anwendbar, wo diese Aktivitätswirkung die weit überwiegende ist, was z. B. bei verdünnten wässerigen Salzlösungen der Fall ist. In erster Linie ist

diese Theorie daher eine Theorie der Salzwirkung. Auch für den allgemeinen Fall, dass das Lösungsmittel in beliebiger Weise sich ändert, sind die hier mitgeteilten Betrachtungen jedoch von Bedeutung, wie in dem letzten Kapitel dieser Abhandlung gezeigt werden soll.

Für den Fall, dass die Lösungen, in denen sich die Ionenreaktionen abspielen, sehr verdünnt sind, können wir die gewonnenen Ausdrücke mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie[1]) der Elektrolyte vereinfachen. Nach dieser Theorie, sowie nach den experimentellen Ergebnissen von Brönsted und La Mer[2]) lässt sich der Aktivitätskoeffizient f eines Ions in sehr verdünnter Lösung durch den Ausdruck:

$$\ln f = -z^2\sqrt{\mu} \tag{19}$$

mit grosser Annäherung ausdrücken. z ist hier der Valenz und μ die Ionenstärke[3]) $= \sum \frac{c_1 z_1}{2}$, indem c Äquivalentkonzentration bedeutet. Demnach wird

$$\ln \frac{f_A f_B}{f_X} = 2 z_A z_B \sqrt{\mu} \tag{20}$$

und der Geschwindigkeitsausdruck wird:

$$h = k c_A c_B e^{2 z_A z_B \sqrt{\mu}}. \tag{21}$$

Die Wertigkeiten der beiden Ionen z_A und z_B sind natürlich hier mit Vorzeichen zu rechnen. Man sieht dann sofort, dass diese Formel in Übereinstimmung ist mit der in der ersten Arbeit aufgestellten Regel, der gemäss Reaktionen zwischen Ionen von nämlichen Zeichen positive, zwischen Ionen von entgegengesetzten Zeichen negative Salzwirkung erweisen.

3. Die Bjerrumschen Einwände.

Die Entwicklungen des vorigen Kapitels stellen in etwas ausführlicherer und präziserer Form den Gedankengang dar, der schon in meiner ersten Arbeit für die Aufstellung der neuen Geschwindigkeitsformel der grundlegende war. Diese Betrachtungen zeigen, dass wir im Begriffe der Aktivität in G. N. Lewisschen Sinne einen Faktor von grösster Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Dass diese Erkenntnis an sich gleichzeitig einen Anschluss an die von W. C. M. Lewis, Harned u. a. entwickelte „Aktivitätstheorie“ der

[1]) Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 555 (1924).
[3]) Lewis und Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1140 (1921).

chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bedeuten sollte, ist aber natürlich eine ganz unerlaubte Schlussfolgerung.

In der oben erwähnten Arbeit von Bjerrum scheint jedoch dieser Schluss gezogen zu werden. Die Diskussion über diesen Punkt ist aber mit etwas Schwierigkeit verbunden, weil die Bjerrumschen Ansichten hier in recht unklarer Form hervortreten. Zwar sagt er an einer Stelle kategorisch: „Durch die in dieser Arbeit entwickelten Anschauungen wird die Grundlage, auf welche Brönsted versucht hat die Konzentrationen der chemischen Kinetik durch Aktivitäten zu ersetzen, hinfällig", und an anderen Stellen seiner Abhandlungen wird derselben Auffassung Ausdruck gegeben. Er erkennt doch aber gleichzeitig, dass, was ich abgeleitet habe, nicht die Geschwindigkeitsformel der „Aktivitätstheorie" ist — für die gerade dieser Ersatz der Konzentration durch Aktivität charakteristisch ist —, sondern eine davon durchaus verschiedene Formel, der er sich selbst recht unbedingt anschliesst und die er von anderen Gesichtspunkten aus nochmals abzuleiten meint.

Eine Vereinigung dieser einander widerstreitenden Auffassungen des Inhalts meiner Arbeit oder die Entdeckung ihres Ursprungs werde ich nicht versuchen. Es mag genügen festzustellen, dass der Versuch, Aktivitäten statt Konzentrationen in die kinetischen Gleichungen einzuführen, dem Schöpfer der „Aktivitätstheorie" und nicht mir zukommt. Eine gewisse äussere Ähnlichkeit mit der Aktivitätstheorie könnte man vielleicht in dem in meiner Arbeit gebrachten Nachweis erblicken, dass wenn wir versuchen wollten die Form der klassischen Gleichung:

$$h = k c_1 c_2$$

beizubehalten, nicht Konzentration oder osmotischer Druck wie von anderer Seite vorgeschlagen, sondern Aktivität darin eingesetzt werden musste, damit eine solche Gleichung widerspruchsfrei sei; und ferner, vielleicht, dass die in diesem Sinne veränderte Gleichung

$$h = k a_1 a_2$$

für den Spezialfall, dass die „reaktionskinetische Bedingungen" konstant gehalten werden (d. h. $f_X =$ konstant) gültig sein muss. Die Richtigkeit dieser Behauptungen lässt sich wohl auch nicht bestreiten. Daneben war es aber — was doch nicht zu verkennen ist — das Hauptbestreben meiner Arbeit nachzuweisen, dass die allgemeine Einführung von Aktivitäten, osmotischen Drucken usw. statt Konzentrationen in die kinetischen Gleichungen zu Ergebnissen führt, die sowohl von theoretischen wie von experimentellen Gesichtspunkten aus

verworfen werden müssen, dass mit anderen Worten, die Aktivitätstheorie und ähnliche Theorie keine Möglichkeit haben, den Tatsachen zu entsprechen und durch die neue, an den Begriff des kinetischen Komplexes geknüpfte Theorie ersetzt werden müssen.

Für jedermann, der sich mit dem Inhalt meiner Arbeit genügend sorgfältig bekannt macht, wird sich somit die Kritik Bjerrums, insofern sie mit meiner Auffassung der Bedeutung der Aktivitätstheorie sich befasst, als gegenstandslos auflösen.

Ja, wir können sogar sagen, dass ein Vergleich der gewonnenen Ergebnisse die reale Zustimmung Bjerrums zu dem in meiner Arbeit befürworteten Standpunkt der Aktivitätstheorie gegenüber zeigen wird. Dass Differenzpunkte in der Begründung dieses Standpunktes vorhanden sind, ist eine andere Sache, auf die wir in einem späteren Kapitel ausführlich zurückkommen werden.

Die von Bjerrum vorgebrachte Kritik ist aber nicht ausschliesslich auf das hier erwähnte Missverständnis basiert. Bedenkliches in der von mir gegebenen Ableitung findet er, soweit ich verstehe, auch an zwei anderen Punkten. Erstens sollte es nicht zulässig sein über den Aktivitätskoeffizienten eines kritischen Komplexes zu reden, weil es, wenn einmal gebildet, „sich momentan weiter umwandelt". Zweitens sollte die Einführung des kritischen Aktivitätskoeffizienten in der Geschwindigkeitsformel daher unberechtigt sein, weil es entschieden eine Funktion ist, „die vom chemischen Potential des reziproken Systems abhängt".

Diese beiden Einwände sind nun aber, erstens, wie leicht ersichtlich, nicht gleichzeitig festzuhalten. Wenn man dem Aktivitätskoeffizienten die Eigenschaft beilegt, unzweifelhaft eine Funktion des reziproken Systems zu sein, kann man natürlich nicht gleichzeitig seine Existenzmöglichkeit als Begriff überhaupt bestreiten. Um den zweiten Einwand diskutieren zu können, ist es notwendig, den ersten Einwand fallen zu lassen.

Man tut dies um so leichter, als es gar nicht versucht worden ist, die Frage zu diskutieren, inwieweit der Begriff des Aktivitätskoeffizienten eine gewisse von dem kritischen Komplex nicht erreichbare untere Grenze für die Lebensdauer des entsprechenden Komplexes verlangt. Gleichfalls erleidet das Argument bedeutende Einbusse durch den Umstand, dass Bjerrum in seiner Ableitung mit Aktivitätskoeffizienten von Komplexen zweier zusammenstossender Moleküle rechnet, obwohl solche Komplexe wohl auch als „momentan weiter zerfallend" bezeichnet werden können. Ich glaube daher, dass wir von diesem Einwand absehen können.

Was nun den zweiten Einwand betrifft, dass der Aktivitätskoeffizient des kritischen Komplexes vom chemischen Potential des reziproken Systems abhängt und daher unbrauchbar ist für die Formulierung der kinetischen Gesetze, so liegt hier offenbar ein Missverständnis vor. In dem Satze von der Unbrauchbarkeit derartiger Funktionen ist unter „reziprokem System" das reziproke System in gewöhnlichem chemischen Sinne zu verstehen, dagegen natürlich nicht der zufällige Endzustand irgendeiner molekularen Zustandsverschiebung. Nur wenn die reagierenden Moleküle den kritischen Zustand schon passiert haben und also in dem reziproken System in gewöhnlichem chemischen Sinne schon umgewandelt sind, kann behauptet werden, dass das Potential desselben ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit sein muss. Wenn man behaupten will, dass nicht nur das Potential der normalen Moleküle, die in einem unwahrscheinlichen Zustand übergehen können, sondern auch das Potential der Moleküle, die sich in diesem unwahrscheinlichen Zustand befinden, für die Wahrscheinlichkeit der Zustandsveränderung belanglos sind, wie sollte dann eine Gleichgewichtsverschiebung unter dem Einfluss veränderter Potentiale überhaupt möglich sein?

An diesen beiden Einwänden Bjerrums, denen ich somit nicht imstande bin einen Wert beizulegen, fügen sich nun ferner in seiner Behandlung einige Betrachtungen über die kinetische Anwendbarkeit des Aktivitätsbegriffes im Gleichgewichtszustande, die in gewissem Gegensatz zu meiner Behandlung aufgestellt werden. Er sagt: „Es ist zwar nicht unwahrscheinlich, dass die Einführung von Aktivitäten statt Konzentrationen in den Geschwindigkeitsgleichungen im Gleichgewichtszustand richtig sein wird, und dass diese Einführung in der Nähe des Gleichgewichts brauchbar sein kann. Es scheint mir aber sehr unwahrscheinlich, dass sie bei praktisch gesprochen einseitig verlaufenden Prozessen sich geeignet zeigen wird. Hier wird es sicher besser sein, bei Konzentrationen stehen zu bleiben."

Also, wenn die Reaktion

$$A + B \rightarrow C + D$$

unter solchen Umständen verläuft, dass die Gegenreaktion vernachlässbar ist, sollte der Geschwindigkeitsausdruck

$$h = k a_A a_B \frac{1}{f_X}$$

oder vielleicht — nämlich wenn wir „bei Konzentrationen stehen bleiben":

$$h = k c_A c_B$$

gelten. Fügten wir aber, ohne die Menge von A und B zu verändern, soviel des $(C+D)$-Systems hinzu, dass Gleichgewicht eingetreten ist, so sollte dadurch eine Änderung in dem Gesetze der Umwandlung von $A+B$ hervorgerufen werden, indem nunmehr die Gleichung

$$h = ka_A a_B,$$

d. h. die Formel der W. C. M. Lewis-Harnedschen Aktivitätstheorie, als die richtige angesehen werden sollte.

Eine Erklärung oder Begründung dieser Auffassung, die mit den gewöhnlich angenommenen kinetischen Gesetzen und der kinetischen Auffassung des chemischen Gleichgewichts wohl ganz unvereinbar ist, wird nicht gegeben. Bei meiner Ableitung der Geschwindigkeitsformel habe ich gerade die entgegengesetzte, wie mir scheint einzig mögliche Annahme, nämlich dass eine Reaktion von der Geschwindigkeit der Gegenreaktion für alle einfache Molekularreaktionen unabhängig ist, als die grundlegende angewandt, so wie dies auch in der klassischen Auffassung von Clausius und Guldberg und Waage bei der Bildung des Begriffes des dynamischen Gleichgewichts geschah. — Sollte es sich nachweisen lassen, dass in gewissen Fällen durch eine Art „chemischer Induktion" eine Reaktion durch die Gegenreaktion beeinflusst wurde, würde es sich jedenfalls um eine Wirkung handeln, die bei zunehmender Verdünnung verschwindet, und die somit als belanglos für die prinzipielle Behandlung der kinetischen Grundgesetze, wovon hier die Rede ist, betrachtet werden kann.

Es ist auch keine Widerlegung der von mir befürworteten Ansichten, dass Beispiele zitiert werden können, in welchen es unzweifelhaft richtig ist „bei Konzentrationen stehen zu bleiben". Niemand glaubt, dass der radioaktive Zerfall des Radiumions um 60% retardiert werden sollte, wenn es von grosser Verdünnung in eine 0·1 mol. Kaliumchloridlösung übergeführt wird, so wie es die Aktivitätstheorie verlangt. Bjerrum scheint den wesentlichsten Punkt in meiner Theorie verkannt zu haben, wenn er glaubt, dass eine solche Forderung darin enthalten sein sollte. Für einen monomolekularen Vorgang lautet ja die Formel:

$$h = ka_A \frac{1}{f_X} = kc_A \frac{f_A}{f_X},$$

was einen genau monomolekularen Verlauf ergibt, im Falle, dass $f_X = f_A$, d. h. wenn der Aktivitätskoeffizient des kritischen Komplexes gleich dem Aktivitätskoeffizienten des reagierenden Moleküls ist. Dass diese Bedingungen für radioaktive Umwandlungen unter allen Umständen erfüllt sein muss, rührt daher, dass der radioaktive Zerfall in einer Um-

wandlung des Atomkerns besteht, und das „kritische Komplex" daher zum reagierenden Molekül sozusagen im Verhältnis der Isotopie steht.

Den Inhalt dieses Kapitels zusammenfassend können wir dann sagen, dass die von Bjerrum vorgeführten Einwände teils auf Missverständnisse basiert sind, teils auf die kaum stichhaltige Annahme beruhen, dass die kinetischen Gesetze von der kleineren oder grösseren Entfernung der betrachteten Reaktionen von einem Gleichgewichtszustande abhängig sind.

4. Die Konzentrationshypothese.

Die Ableitung einer mit (1) analogen Formel wird von Bjerrum in folgender Weise vorgenommen. Er betrachtet das Gleichgewicht zwischen den reagierenden Molekülen A und B und den bei Zusammenstössen daraus gebildeten Komplexe S:

$$A + B \rightleftarrows S$$

Anwendung des thermodynamischen Massenwirkungsgesetzes ergibt (wo mit c die Konzentration bezeichnet wird):

$$c_S = k_1 c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_S} . \qquad (22)$$

Er nimmt nun ferner an, dass bei konstanter Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit der Konzentration c_S der Stosskomplexe proportional ist, was sofort die Formel:

$$h = k c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_S} \qquad (23)$$

liefert. Diese unterscheidet sich offenbar von Formel (1) nur darin, dass sie f_S, den Aktivitätskoeffizienten des Stosskomplexes, diese f_X, den Aktivitätskoeffizienten des kritischen Komplexes, enthält.

Hierzu ist erstens zu bemerken, dass es schon in meiner früheren Arbeit (S. 203) gezeigt worden ist, dass eine der hier zitierten ganz ähnliche Ableitung — nur unter Annahme der Bildung einer stabilen Verbindung statt des Stosskomplexes — von der Voraussetzung aus gegeben werden kann, dass die intermediäre Verbindung monomolekular zerfällt. Ich habe die auf diesen verschiedenen Wegen erhaltenen Formeln nicht weiter verglichen, sondern habe nur gezeigt, dass sie mit gleichem Erfolg zur Erklärung der kinetischen Konzentrations- oder Salzwirkung der bimolekularen Ionenreaktionen benutzt werden konnte. Gleichzeitig habe ich aber hervorgehoben, dass man unter allen Umständen mit dem kritischen Komplex zu rechnen hat, und dass die Annahme intermediärer stabiler Komplexe daher nur dann von Wert

ist, wenn es möglich ist, in anderer Weise ihre Existenz zu beweisen oder wahrscheinlich zu machen.

Zweitens erkennen wir — worauf auch Christiansen[1]) aufmerksam macht — dass die Bjerrumsche Ableitung der Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeit mit der Arrheniusschen Ableitung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit ganz analog ist. Es handelt sich auch in der letzteren um ein thermodynamisch berechenbares Gleichgewicht, in dem die Konzentration von aktiven Molekülen, den Stosskomplexen entsprechend, für die Umwandlung als massgebend betrachtet wird. Ganz wie es aber in der Arrheniusschen Ableitung fraglich ist, ob die aktiven Moleküle auch bei geänderter Temperatur mit gleicher Geschwindigkeit zerfallen, muss man in der Bjerrumschen Ableitung die Frage aufstellen, ob es erlaubt ist, den Stosskomplexen eine von dem umgebendem Medium unabhängige Umwandlungswahrscheinlichkeit zuzuerteilen.

Von Bjerrum wird die Antwort hierauf gegeben in der Form seiner „Konzentrationshypothese“: „Eine einfache, einseitig verlaufende chemische Reaktion, bestehend in der Umwandlung von einzelnen Molekülen, oder von Molekülkomplexen bestimmter Konfigurationen, verläuft mit einer der Konzentration der betreffenden Molekülart oder des Molekülkomplexes proportionalen Geschwindigkeit.“

Von dem klassischen Gesichtspunkt der Reaktionskinetik betrachtet enthält diese Hypothese wohl kaum etwas Neues. Es ist ein allgemein akzeptierter Satz, der — stillschweigend oder ausgesprochen — als Grundlage sehr vieler kinetischen Arbeiten gedient hat. Wenn daher die „Konzentrationshypothese“ nun als ein neues kinetisches Prinzip aufgestellt wird, so verstehe ich dies als einen Versuch, diesen Satz vor der Beeinflussung durch aktivitäts-angesteckte Gesichtspunkte zu schützen und auf ein Niveau höherer Genauigkeit als bisher angenommen zu erheben.

Wenn wir zu einer Diskussion dieser Hypothese übergehen, scheint es angemessen, diese an der Hand eines Vergleichs der prinzipiellen Grundlagen und empirischen Konsequenzen der Hypothese des kritischen Komplexes und der Konzentrationshypothese durchzuführen. Die mathematischen Ausdrücke für die Umwandlung eines Moleküls A oder eines Stosskomplexes S nach den beiden Hypothesen sind:

$$h = kc_A \frac{f_A}{f_X} \qquad h = kc_S \frac{f_S}{f_X} \qquad (X\text{-Formeln})$$

bzw.

$$h = kc_A \qquad h = kc_S \qquad (S\text{-Formeln})$$

[1]) Loc. cit.

zu schreiben. Diese beiden Formelgruppen wollen wir als X-Formeln (kritischer Komplex) und S-Formeln (Konzentrationshypothese) voneinander unterscheiden.

Eine empirische Begründung der S-Formel sieht Bjerrum in der Transformationsgeschwindigkeit der radioaktiven Stoffe. Dazu müssen wir uns aber zuerst klar machen, dass es für die Begründung einer als allgemein gedachten Theorie unstatthaft, oder wenigstens ungenügend ist, eine in der Peripherie des Gebietes stehende Erscheinung zu benutzen. Die radioaktiven Prozesse sind unzweifelhaft in prinzipieller Hinsicht von den chemischen Prozessen ausserordentlich verschieden, wie es in dieser Hinsicht vielleicht am deutlichsten durch ihren Mangel an Temperaturkoeffizient illustriert wird. Es würde zum Beispiel doch wohl unerlaubt sein, diese Temperaturunempfindlichkeit auf ähnliches Verhalten aller spontan verlaufenden monomolekularen chemischen Vorgänge zu generalisieren. Zweitens aber erkennen wir, dass, selbst wenn wir die radioaktiven Umwandlungen als ein brauchbares Beispiel monomolekularer chemischer Reaktionen akzeptieren wollten — was in der Tat nur eine Anerkennung der Tatsache bedeutet, dass ihrer Form nach monomolekulare chemische Reaktionen existieren — so würde durch diese Anerkennung die S-Formel nicht stärker als die X-Formel gestützt werden Wie ich schon oben gezeigt habe, müssen wir nämlich bei radioaktiven Umwandlungen $f_X = f_A$ annehmen, was unmittelbar zur Identität der beiden Formeln für den betrachteten Spezialfall führt.

Als experimentelle Grundlage der Konzentrationshypothese können somit die Gesetze der radioaktiven Umwandlungen nicht angenommen werden. Um zwischen den beiden Formeln urteilen zu können ist es notwendig, Vorgänge zu betrachten, für welche ungleiche Reaktionsgesetze in den beiden Fällen gefordert werden.

Als weitere empirische Belege für die Konzentrationshypothese wird ferner von Bjerrum auf die aus ihr gegebene Ableitung von Formel (1) hingewiesen, indem er diese Formel durch Erfahrungen an Ionenreaktionen als gut bestätigt betrachtet. Dass ein Unterschied zwischen den beiden Formeln (1) und (23) besteht, wird in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt. Wenn wir uns auf einen empirischen Vergleich der beiden Formeln beschränken, ist es natürlich ganz richtig, dass die Formeln gleichwertig sind, denn die Werte von f_X und f_S müssen gleich sein, wenn die beiden Koeffizienten als nur von ihrer Gesamtladung abhängig betrachtet werden. Wir bekommen ja aber dann wiederum kein Argument gegen die X-Formel zugunsten der Konzen-

trationshypothese, gerade weil praktisch gleiche Reaktionsgesetze auch hier nach den beiden Hypothesen gefolgert werden müssen.

Für die Entscheidung der Frage sind dann offenbar Betrachtungen von mehr prinzipieller Natur notwendig. Als prinzipielle Grundlage der Konzentrationshypothese stellt Bjerrum einen Satz hin, der offenbar entscheidend in seinen Betrachtungen ist, nämlich: „Wie schnell ein spontan reagierendes Molekül sich umwandelt, muss davon unabhängig sein, ob es sich an einer Stelle höheren oder tieferen Potentials befindet."

Es folgt als eine Konsequenz der im ersten Kapitel erreichten Resultate, dass dieser Satz mit dem grundlegenden Prinzip bei der Aufstellung der X-Formel nicht vereinbar ist. Die Beziehung zwischen Potential und Geschwindigkeit ist zwar nicht eine solche, dass Änderung des Potentials notwendigerweise Änderung der Geschwindigkeit, oder gar Erhöhung des Potentials eine Erhöhung der Geschwindigkeit mit sich führt. Aber, wenn man das Medium, in dem die Reaktion verläuft, in der Weise ändert, dass eine Potentialänderung des sich umwandelnden Moleküls erfolgt, wird dadurch allgemein die Umwandlungswahrscheinlichkeit verändert werden. Dies ist darin begründet, dass die Änderung des Mediums nicht nur das Potential der Moleküle in ihrem normalen Zustand, sondern auch im kritischen, und zwar im allgemeinen ungleich viel beeinflusst. Wenn sich das Potential ändert, gibt unveränderte Konzentration also nicht notwendigerweise, sondern nur in gewissen Spezialfällen unveränderte Geschwindigkeit, d. h. die Beziehung der monomolekularen Reaktion:

$$h = kc$$

gilt allgemein nicht.

In ganz zwingender Weise ergibt sich die Ungültigkeit der Konzentrationshypothese durch einfache thermodynamische Überlegungen. Nehmen wir nämlich an, dass die Geschwindigkeit einer monomolekularen Reaktion der Konzentration des reagierenden Moleküls proportional ist, also dass die S-Formel gilt, dann muss in dem Gleichgewicht:

$$A \rightleftarrows B$$

die Beziehung

$$\frac{c_B}{c_A} = \text{const.}$$

auch gelten. Ein solch einfaches Gleichgewicht sollte also nicht verschiebbar sein. Die Konzentrationsmassenwirkungsgesetze sollten streng gültig sein. Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts lehren

uns aber das Gegenteil. Betrachten wir z. B. eine wässerige Lösung eines Nichtelektrolyten, der auch in der Form eines Zwitterions bestehen kann. Das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Molekülmodifikationen muss beim Zusatz von geringen Neutralsalzmengen zugunsten der Zwitterionform verschoben werden, indem bei steigender Salzkonzentration der Aktivitätskoeffizient desselben stärker herabgesetzt wird als der der neutralen Modifikation. Oder allgemein: Beliebige Änderungen des Mediums, in dem das Gleichgewicht $A \rightleftarrows B$ besteht, verändern den Aktivitätskoeffizienten f_A und f_B in Beträgen, die nur vereinzelt, bei Zufall, ganz identisch sind, führen also im allgemeinen eine Gleichgewichtsverschiebung mit sich. Diese Tatsache ist mit der Konzentrationshypothese, wie sie in der Annahme streng monomolekularen Reaktionsverlaufs hervortritt, offenbar nicht vereinbar.

Wollte man hervorheben, dass die „Konzentrationshypothese" für einseitig verlaufende Prozesse aufgestellt worden ist, und dass daher die erwähnten Argumente, die eine Umkehrbarkeit voraussetzen, unanwendbar sind, kann auf den im vorigen erbrachten Nachweis hingewiesen werden, nach dem es nicht möglich ist, verschiedene Geschwindigkeitsgesetze für umkehrbare und nicht umkehrbare chemische Prozesse anzunehmen.

Wollte man ferner erwidern, dass Bjerrum die *S*-Formel, also die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration des verschwindenden Stoffes nicht unbedingt festhält, indem er nämlich damit rechnet, dass die umgebenden Stoffe — also auch das Lösungsmittel — durch die davon ausgehenden Molekülkräfte die Form der reagierenden Moleküle ändern können, wodurch die Umwandlungsgeschwindigkeit geändert werden kann, — eine Wirkung, die als „deformationskatalytisch" bezeichnet wird — so ist hiermit zwar ein anderes Moment eingeführt worden, ein Moment aber, das nicht geeignet ist, Klarheit in die Konsequenzen der Konzentrationshypothese zu bringen. Wenn man nämlich zugibt, dass die Geschwindigkeitskonstante, durch Änderung des Mediums, d. h. z. B. der Konzentration einer verdünnten Lösung, in der sich die Reaktion abspielt, sich in nicht näher zu bestimmender Weise verändern kann, d. h., dass in der Gleichung

$$h = kc$$

k nicht mehr eine Konstante, sondern eine nach unbekannten Gesetzen variierende Variable bedeutet — welche Bedeutung und welchen Sinn hat dann überhaupt diese Gleichung oder die ihr zugrunde liegende Hypothese?

Und ferner: Unabhängig davon, ob man die hier erörterte Wirkung durch Deformationen oder durch andere mechanische Vorstellungen erklären wird, ob man sie Katalyse nennt, oder einer Veränderung des Lösungsmittels zuschreibt, es handelt sich in allen Fällen um solche Effekte, die ich in dem zweiten Kapitel dieser Abhandlung durch Einführung der β-Koeffizienten beschrieben habe. Wenn daher Bjerrum sagt, dass Molekülkräfte, die Deformationen hervorbringen, auch die Aktivität der reagierenden Komplexe verändern können, dass aber der Zusammenhang zwischen Deformation und Aktivität kaum einfach ist und noch weniger der Zusammenhang zwischen Aktivität und Geschwindigkeit, so muss ich gegen diese Auffassung die schon erreichten Resultate den β-Koeffizienten betreffend hervorheben, zu denen die zuverlässige thermodynamische Betrachtungsweise geführt hat, während auf Grundlage der Konzentrationshypothese und der Annahme einer deformations-katalytischen Wirkung doch nur sehr unbestimmte und hypothetische Schlüsse gezogen werden können.

Neben der im Anfang dieses Kapitels zitierten Ableitung der Geschwindigkeitsformel soll auch die andere von Bjerrum gegebene „kinetische" Ableitung genannt werden. Sie unterscheidet sich von der ersteren wesentlich darin, dass das gesamte System der Stosskomplexe in Systeme verschiedener Konstellation aufgelöst werden, deren Konzentration nicht direkt mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes, sondern, was auf dasselbe hinauskommt, mit Anwendung des Boltzmannschen Verteilungsgesetzes berechnet wird.

Indem man nun die Konzentrationshypothese in der Weise einführt, dass für jeden Komplex eine von seiner Konfiguration abhängige Reaktionswahrscheinlichkeit oder Reaktionskonstante angenommen wird, ergibt sich der Ausdruck der Totalgeschwindigkeit durch Integration über sämtliche Konfigurationsmöglichkeiten. Dieser so gewonnene Ausdruck lässt sich in vereinfachter Schreibweise folgendermassen wiedergeben:

$$h = a_A a_B \left(\frac{k_1}{f_{S_1}} + \frac{k_2}{f_{S_2}} + \cdots \right) = a_A a_B \sum \frac{k_1}{f_{S_1}},$$

wo k_1, $k_2 \ldots$ die durch den entsprechenden Dissoziationskonstanten dividierten Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Gruppen von Komplexen S_1, $S_2 \ldots$ und $f_{S_1}, f_{S_2} \ldots$ die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten bedeuten. Diese Formel ist nun noch nicht die S-Formel. In der Frage nach der Bedeutung der Ableitung als einer Stütze für die S-Formel hängt alles davon ab, welcher Zusammenhang zwischen Wahrscheinlichkeit (oder Konzentration) der verschiedenen Kon-

figurationen und Reaktionsmöglichkeit derselben angenommen wird. Wenn es nachgewiesen werden könnte, dass die Reaktion im wesentlichen durch die normalen (wenig reaktionsfähigen) Komplexe, deren f-Werte den Aktivitätskoeffizienten f_S praktisch ausschliesslich bestimmen, besorgt wird, würde sich die normale f_S-Formel ergeben. Nimmt man aber an, dass diese normalen Komplexe nur eine geringe Rolle für die Reaktion spielen, dass vielmehr vorzüglich solche Komplexe reagieren, die von den normalen wesentlich verschieden sind und deren f-Werte daher auch von f_S wesentlich verschieden sein können, so ergibt sich nicht die f_S-Formel, sondern vielmehr eine mit der f_X-Formel näher verwandte. Da aber zu dieser Frage in der Bjerrumschen Ableitung nicht Stellung genommen wird, — indem bei der Interpretation nur von „in geeigneter Weise gebildeten Mittelwerten" gesprochen wird — so ergibt die hier besprochene kinetische Ableitung, bezüglich der gegenseitigen Stellung der beiden in Frage stehenden Formeln, keine besonderen Vorzüge der einfacheren Ableitung gegenüber.

Als wesentlichste Ergebnisse dieser Betrachtungen können wir somit hervorheben, dass die Einführung der Konzentrationshypothese als ein Prinzip höherer Genauigkeit als bisher angenommen, nicht zu verteidigen ist, und dass vielmehr die Reaktionswahrscheinlichkeit einfacher Moleküle oder Komplexe, aus thermodynamischen Gründen, vom Potentialniveau (Aktivitätskoeffizienten) abhängig sein muss, in Übereinstimmung mit der Gleichung (3):

$$h = k c_A \frac{f_A}{f_X} .$$

Die Konzentrationshypothese eignet sich daher nicht dazu, die Grundlage der früher gegebenen Ableitung der Geschwindigkeitsformel zu ersetzen.

5. Die Christiansensche Ableitung.

Christiansen basiert seine Ableitung der Geschwindigkeitsformel auf Betrachtungen über den Mechanismus der chemischen Reaktion in Anlehnung an die kinetische Theorie der Moleküle. Der Geschwindigkeitsausdruck der Gasreaktionen wird unmittelbar auf Reaktionen in Lösung übertragen, indem er als Erklärung der Langsamkeit chemischer Reaktionen in Lösung in Vergleich mit dem Gaszustand die Annahme schnellerer Inaktivierung aktiver Stosskomplexe durch die Moleküle des Lösungsmittels heranzieht. Für die Änderung in der Geschwindigkeitsformel, wenn wir von neutralen Molekülen zu Ionen

übergehen, wird allein die Änderung der Zahl der Zusammenstösse verantwortlich gemacht, eine Zahl, die mit der Konzentration des einen Ions in der unmittelbaren Nähe des anderen proportional ist, und somit aus dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz mit Hilfe des aus der Ionenverteilung folgenden elektrostatischen Potentials abgeleitet werden kann. Durch Einführung der Debye-Hückel-Theorie, die dieses Potential in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Ionenlösung zu berechnen erlaubt, gelangt er zu einer Formel, die für genügend verdünnte Lösung sich von dem klassischen Ausdruck durch den Faktor

$$\frac{f_A f_B}{f_{(AB)}}$$

unterscheidet, d. h. mit Formel (1) oder (23) zusammenfällt. Ob $f_{(AB)}$ gleich f_X oder f_S gesetzt werden darf, bleibt bei der Ableitung unentschieden.

Als wesentlich in dieser Theorie ist die Annahme zu nennen, dass nur die Zahl der Zusammenstösse, unabhängig von der Totalsalzkonzentration, als die für die Geschwindigkeit massgebende Grösse betrachtet werden kann. Es hat natürlich bedeutendes Interesse, zu sehen, dass man von diesen Voraussetzungen ausgehend, für das Gebiet der sehr verdünnten Lösungen, für welche die Debye-Hückel-Theorie als zutreffend angenommen werden kann, zu mit der Erfahrung stimmenden Resultaten gelangt. Man muss aber doch nicht übersehen, dass, wenn wir annehmen dürfen, dass auch die neue Geschwindigkeitsformel und die für sie grundlegenden Gesichtspunkte von allgemeinerer Gültigkeit sind, solche spezielleren Auffassungen, die nur im Gebiet der sehr verdünnten Lösung oder in anderen spezielleren Gebieten anwendbar sind, doch vielleicht nicht das Zentrale in der Begründung haben treffen können.

Es scheint mir daher eigentlich von grösserem Interesse, dass Christiansen, nachdem er die Debye-Hückel-Theorie angewandt hat, nachzuweisen imstande ist, dass der Boltzmannsche Konzentrationsfaktor auch allgemeiner mit dem kinetischen Aktivitätsfaktor identifiziert werden darf und dass die Geschwindigkeitsgleichung daher auch ausserhalb des Bereiches der sehr verdünnten Lösungen auf der angenommenen Grundlage abgeleitet werden kann.

Immerhin müssen wir erkennen, dass in dieser Ableitung, wie in jeder Argumentation, die chemische Gesetze aus ganz bestimmten mechanischen Vorstellungen entwickeln will, Voraussetzungen eingehen, die zwar als Approximationen eingeführt werden, deren approximativer

Wert jedoch Zweifeln unterworfen werden kann. Ich fühle mich so nicht überzeugt, dass alle bei dem Übergang von dem Gaszustand zu Lösungen, oder von Lösungen neutraler Moleküle zu Ionenlösungen zu berücksichtigenden Faktoren in den Erwägungen Christiansens tatsächlich zu Recht gekommen sind. Darauf werde ich aber hier nicht näher eingehen. Ich will nur die für die prinzipielle Auffassung der Christiansenschen Ableitung nicht unwesentliche Frage berühren, was die Grundlage bildet für die Annahme, dass die Effektivität eines Zusammenstosses zwischen zwei reaktionsfähigen Molekülen unabhängig ist von dem umgebenden Medium oder der Konzentration der umgebenden Salzlösung. Dass die Verteilung der translatorischen Energie in der Nähe eines Ions dieselbe ist wie ausserhalb seines Kraftfeldes, ist als Begründung dieses Satzes wohl nicht hinreichend. Es ist ja wahrscheinlich, oder, nach der in dieser Abhandlung herrschenden Auffassung der Kinetik des Vorgangs vielmehr notwendig, dass das Glied $e^{-\frac{Q_{12}}{RT}}$ in der Christiansenschen Gleichung von der Salzkonzentration abhängig ist, auch wenn Änderungen der Salzkonzentration die kinetische Energie der reaktionsfähigen Moleküle ungeändert lassen. Die Schlussfolgerung Christiansens, dass es die Konzentrationen sind, die als direktes Mass für die Geschwindigkeiten auftreten, indem was wir messen, die Anzahl der sich umsetzenden Moleküle ist, scheint mir als Argument in dieser Frage nicht überzeugend.

Obwohl Christiansen auf den Unterschied zwischen seinen Vorstellungen, die direkt mit der Stosszahl rechnen, und den Bjerrumschen aufmerksam gemacht hat, die die Konzentrationen der Stosskomplexe einführt, so scheint mir doch die grundlegende Annahme Christiansens, dass die Stosszahl das entscheidende ist, mit der Bjerrumschen Konzentrationshypothese recht nahe verwandt. Ist doch die Definition eines Zusammenstosses, die notwendig ist, um die Zahl der Stösse aufzählen zu können, auch für die Bestimmung der Konzentration von Stosskomplexen entscheidend. Andererseits hat Christiansen klar ausgesprochen, dass den thermodynamischen Forderungen in der Form der Geschwindigkeitsformel Genüge geleistet werden muss. Wenn er die Vermutung ausspricht, dass ein Beweis für diese thermodynamische Übereinstimmung durchgeführt werden kann — ohne jedoch den Weg hier näher anzudeuten — so glaube ich jedenfalls, dass ein solcher Versuch kaum gelingen wird, wenn mit der Zahl normaler Zusammenstösse gerechnet wird. Nur die Einführung der Zahl der „kritischen" Zusammenstösse wird die Durch-

führung des Beweises ermöglichen. Es wird dann aber nicht mehr das unbestimmtere $f_{(AB)}$, sondern das f_X des kritischen Komplexes in den Gleichungen auftreten müssen.

6. Verallgemeinerung der Theorie.

Wenn die Geschwindigkeitstheorie, die in der früheren Arbeit entwickelt und in den vorangehenden Kapiteln weiter ausgebildet worden ist, besonders als eine Theorie des Salzeffektes hervortritt, so ist dies darin begründet, dass bedeutende Änderung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen schon bei so geringen Salzzusätzen auftreten, dass die übrigen Eigenschaften der Lösungen dadurch nicht wesentlich beeinflusst werden können, und somit die ganze Wirkung in der Änderung der Aktivitätskoeffizienten zum Ausdruck kommt. Wie in dem Vorigen hervorgehoben, sind aber die Gesichtspunkte, die in der Entwicklung der Theorie massgebend waren, von so allgemeinem Charakter, dass es möglich erscheint, sie als Grundlage für eine weitere Generalisierung der Theorie zu benutzen.

Von dem spezielleren Problem: „In welcher Weise wird die chemische Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Lösungen durch Hinzufügen von Salzen beeinflusst", werden wir uns daher nunmehr auf die allgemeine wenden: „Wie ist überhaupt die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Medium, in dem sich die Reaktion abspielt, abhängig?"

In unseren Geschwindigkeitsformeln:

$$h = k c_A \frac{f_A}{f_X}$$

und

$$h = k c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_X}$$

haben wir bisher k als eine Konstante aufgefasst, die von der Salzkonzentration, wenn diese genügend klein ist, nicht beeinflusst wurde. Wird es auch so sein, wenn das Lösungsmittel gleichzeitig, z. B. von Wasser zu Alkohol sich verändert? Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass eine durchgreifende Änderung des Lösungsmittels, selbst wenn f_A, f_B und f_X unbeeinflusst bleiben, auch eine entscheidende Veränderung in der Umwandlungsgeschwindigkeit der betreffenden Reaktion mit sioh führen muss. Wir brauchen nur an den Übergang zu einem festen Medium zu denken, um uns davon zu überzeugen. Können wir aber von dem thermodynamischen Gesichtspunkt aus, der bisher der leitende für unsere Betrachtungen war, etwas Bestimmtes über die Wirkung dieser Mediumsveränderung aussagen?

Die Frage nach dem Einfluss des Mediums auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit ist schon mehrmals von theoretischen und experimentellen Gesichtspunkten aus behandelt worden. van't Hoff[1]) nimmt an, dass die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion aus zwei Faktoren zusammengesetzt ist, wovon einer auf die beiden reziproken Reaktionen gleich wirkt und daher als „katalytisch" bezeichnet wird, während der andere Teil von mehr spezifischer Natur ist und eine verschiedene Wirkung auf die beiden Reaktionen ausübt. Indem er nun in dem Ausdruck der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstante statt der Konzentration c, dieselbe durch die entsprechende Löslichkeit s dividierte, also $\frac{c}{s}$ einführt, gelangt er zu einer neuen vom Lösungsmittel unabhängigen Gleichgewichtskonstante, die tatsächlich mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante der neueren Zeit im wesentlichen identisch ist. Er meint nun, dass derjenige Einfluss des Mediums, der sich in der Gleichgewichtsverschiebung kund macht, auch in bezug auf die Geschwindigkeit verschwinden muss, wenn in den Geschwindigkeitsausdruck $\frac{c}{s}$ statt c eingeführt wird, und glaubt daher, dass die Beziehung der Geschwindigkeit zu anderen Eigenschaften des Lösungsmittels bei Anwendung des so geänderten Geschwindigkeitsausdrucks klarer als sonst hervortreten wird.

Da das Verhältnis $\frac{c}{s}$ mit dem heutigen Begriff der Aktivität im wesentlichen identisch ist, ist der Ausdruck $h = k\beta a_A a_B$, den wir in dem ersten Kapitel dieser Abhandlung aufgestellt haben, im wesentlichen mit den van't Hoffschen Ansichten in Übereinstimmung, indem dann β den gemeinsamen „katalytischen" Einfluss des Mediums repräsentiert. Auf eine Deutung dieses Koeffizienten geht van't Hoff jedoch nicht weiter ein, und seine Gesichtspunkte sind, meines Wissens nach, nur von H. v. Halban in seinen wichtigen Studien über die Rolle des Mediums in der chemischen Kinetik[2]) und von Dimroth[3]) später weiter geführt worden. Wie van't Hoff legt auch v. Halban grosses Gewicht auf die vom Medium veranlasste Gleichgewichtsverschiebung, doch lässt er eine Deutung der kinetischen Bedeutung der Gleich-

[1]) Vorlesungen I, 217 (1898).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909); **84**, 129 (1913).

[3]) Lieb. Ann. **377**, 128 (1910). Vgl. auch Bugarsky, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 703 (1910).

gewichtsverschiebung zu, die kaum verteidigt werden kann. Er macht nämlich darauf aufmerksam, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung von $A \rightarrow B$ zwar durch die folgende (in unserer Ausdrucksweise geschriebene) Gleichung

$$h = k_1 \beta a_A$$

gegeben werden kann, dass jedoch auch die Möglichkeit

$$h = k_2 \beta \frac{1}{a_B}$$

bestehe, indem aus dieser Gleichung ganz wie aus der ersten, der thermodynamische Gleichgewichtsausdruck abgeleitet werden kann. Eine solche Deutung der Gleichgewichtsverschiebung glaube ich, ist aber nicht möglich. Wenn überhaupt eine Gleichgewichtsverschiebung die Geschwindigkeit beeinflussen kann, so ist dies nur in der durch Aktivitätsänderungen des verschwindenden Systems erzeugten Gleichgewichtsverschiebung bedingt, weil, wie früher betont worden ist, überhaupt solche Funktionen für die Formulierung der Geschwindigkeitsgesetze unbrauchbar sind, die zum Teil von der Aktivität des reziproken Systems abhängen.

Dimroth arbeitet ebenso mit dem Verhältnis $\frac{c}{s}$, und die Beziehungen, die er für das Gleichgewicht der isomeren Umwandlung in verschiedenen Lösungsmitteln an den Anilinotriazolkarbonsäureestern verifiziert, sind — was er offenbar nicht selbst bemerkt — thermodynamischer Natur. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt ist die Arbeit nicht einwandfrei, sie enthält aber einen bedeutsamen Beitrag zur experimentellen Seite der Frage. Das an der Phenyloxytriazolkarbonsäure gefundene Umwandlungsgesetz, nämlich, dass die Geschwindigkeit in einem gegebenen Medium recht nahe der Löslichkeit des verschwindenden Isomers in demselben Medium umgekehrt proportional ist, verdient eine besondere Interpretation, denn es ist aus der vorhandenen Theorie nicht direkt ableitbar[1]).

Um zu einer wohlbegründeten Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Lösungsmittel zu gelangen, wollen wir von der Formel

$$h = k \beta a_A a_B$$

ausgehen, indem, wie aus der Ableitung in dem ersten Kapitel dieser Abhandlung erinnerlich ist, mit k eine von der Reaktion abhängige, von dem Medium aber unabhängige Konstante, und mit β eine der

[1]) Die spätere „Aktivitätstheorie" von Lewis und Harned hat mit diesen Ansichten etwas Gemeinsames, obwohl offenbar davon unabhängig entwickelt.

betrachteten und der reziproken Reaktion gemeinsame Funktion des Mediums bezeichnet wird.

Es wurde im ersten Kapitel gezeigt, dass die Identität des Koeffizienten für die beiden reziproken Reaktionen daraus erklärt werden kann, dass es sich bei diesem Koeffizienten um einen Einfluss auf den gemeinsamen kritischen Komplex handelt. Dass β durch $\frac{1}{f_X}$ ersetzt werden kann, mit anderen Worten, dass der Einfluss von β sich nur in f_X fühlbar macht, konnte ferner wahrscheinlich gemacht werden für den Fall, dass die Änderung des Mediums nur die Folge einer „Salzwirkung" ist, d. h. durch verhältnismässig geringfügigen Salzzusatz ohne wesentliche Änderung der übrigen Eigenschaften des Mediums hervorgehen wird. Wenn es sich aber um tiefergehende Änderungen des Lösungsmittels handelt, können wir nicht mehr annehmen, dass die Beeinflussung des kritischen Komplexes X allein wirksam ist, wir müssen vielmehr vermuten, dass das Medium an sich eine davon unabhängige Wirkung ausüben kann. D. h. wir können statt wie früher $\beta = \frac{1}{f_X}$ die Beziehung $\beta = k_M \frac{1}{f_X}$ aufschreiben, wo k_M dieser vom kritischen Komplex unabhängigen Änderung Rechenschaft trägt. Hier müssen wir aber beachten, dass β fortdauernd für die beiden reziproken Reaktionen gleich sein muss, d. h., dass auch k_M für diese Reaktionen dieselbe ist. Diese Erkenntnis führt uns aber einen bedeutenden Schritt weiter. Weil nämlich die beiden reziproken Reaktionen voneinander durchaus unabhängig sind, wenn wir von dem gemeinsamen X-Komplex, dessen Wirkung schon in f_X eingeschlossen ist, absehen, so liegt für die Unabhängigkeit von k_M von der Richtung des reziproken Vorgangs nur die einzige Erklärungsmöglichkeit vor, dass k_M für alle Reaktionen in dem betrachteten Medium gemeinsam ist. Mit anderen Worten, wir können als allgemein gültige bimolekulare Geschwindigkeitsformel die folgende aufschreiben:

$$h = k_R k_M a_A a_B \frac{1}{f_X} \tag{25}$$

oder

$$h = k_R k_M c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_X}, \tag{26}$$

wo k_R eine von der Reaktion, nicht aber vom Medium, und k_M eine vom Medium, nicht aber von der Reaktion abhängige Konstante bedeutet. Ganz entsprechend ist für Reaktionen anderer Typen aufzuschreiben.

Dieses Ergebnis bedeutet offenbar, dass wir gezwungen sind, jedem Lösungsmittel eine bestimmte, durch k_M ausgedrückte und nur von seiner Natur abhängige Fähigkeit, chemische Reaktionen zu fördern, zuzuerteilen. Gleichzeitig übt es ja aber auch, wie wir wissen, einen Einfluss aus, der sich in f_X, wenn wir Gleichung (2) benutzen, kund gibt. Weil der Einfluss des Mediums auf f_X in gewissen Fällen jedenfalls schätzbar ist, sollte es demgemäss prinzipiell möglich sein, durch Messung der Geschwindigkeit derselben Reaktion in verschiedenen Medien über den Wert des kinetischen Mediumkoeffizienten k_M jedenfalls zu einer ersten Orientierung zu gelangen. In dieser Hinsicht ist es natürlich wichtig, dass eine solche Bestimmung durch Messung einer Reihe von Reaktionen in demselben Medium zu kontrollieren ist, mit anderen Worten, dass die Ergebnisse diesen Mediumskoeffizienten betreffend verifiziert werden können.

Die Theorie eines von der Reaktion unabhängigen Mediumkoeffizienten, die somit auf thermodynamischer Grundlage aufgebaut werden kann, scheint vielleicht beim ersten Anblick sich den Tatsachen nur schlecht anzupassen. Es ist ja wohlbekannt, dass die Geschwindigkeit verschiedener Reaktionen keineswegs immer dieselbe Reihenfolge aufweist, wenn sie in verschiedenen Medien untersucht wird, ja dass in vielen Fällen tatsächlich enorme Unterschiede hervortreten[1]). Hier ist aber zunächst auf die verschiedenen Werte des kinetischen Aktivitätsfaktors $\frac{f_A f_B}{f_X}$ in den verschiedenen Medien hinzuweisen. Dazu kommt aber ferner, was besonders beachtet werden muss, dass die miteinander zu vergleichenden Geschwindigkeiten in verschiedenen Medien wohl meistens nicht die Geschwindigkeiten sind, die direkt in diesen Medien gemessen werden. Wenn wir versuchen, dieselbe Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln sich abspielen zu lassen, so wird jedenfalls oftmals das, was wir tatsächlich messen, verschiedener Reaktion sein, indem die verschiedenen Lösungsmittel, in denen die Reaktion verläuft, an der Reaktion teilnehmen. In solchen Fällen sind die gefundenen Geschwindigkeiten natürlich gar nicht vergleichbar.

In dieser Tatsache haben wir die grösste Schwierigkeit für eine systematische, experimentelle Untersuchung der allgemeinen Geschwindigkeitsgesetze in Lösungen. Und es wird dazu beitragen, dass die Spaltung der Geschwindigkeitskonstante in eine nur vom Lösungsmittel und eine andere nur von der Reaktion abhängige Konstante vorläufig nur in den wenigsten Fällen durchgeführt werden kann.

[1]) v. Halban und Kirsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 325 (1913).

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die in der früheren Arbeit aufgestellte Formel für die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in Lösung wurde durch schärfere Präzisierung ihrer Grundlage nochmals abgeleitet. Die Formel ist auf dem Satz basiert, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Molekül oder ein Molekülsystem vom normalen Zustand in einen Zustand grosser Unwahrscheinlichkeit übergeht, dem Verhältnis des Aktivitätskoeffizienten im normalen und unwahrscheinlichen Zustand proportional ist.

2. Die von Bjerrum gegen die Ableitung der Formel erhobenen Einwände beruhen teilweise auf Missverständnisse, teilweise — wie auch seine „Konzentrationshypothese“ — auf kaum stichhaltigen Gesichtspunkten für das gegenseitige Verhalten von Geschwindigkeiten und Gleichgewichten.

3. Es scheint möglich, die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit gewissermassen zu erweitern, indem die Reaktionskonstante der neuen Geschwindigkeitsformel in zwei Faktoren aufgelöst werden kann, von denen der eine nur von der Reaktion, der andere nur vom Lösungsmittel abhängt.

Kopenhagen, Januar 1925.

Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. I.

Geschwindigkeit der Dissoziation des Magnesiumkarbonats.

Von

M. Centnerszwer und B. Bruzs.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 2. 25.)

1. Vorversuche.

Die in der vorhergehenden Arbeit[1]) mitgeteilten Resultate liessen ihre Nachprüfung wünschenswert erscheinen. Da nun die Genauigkeit der in jener Arbeit angewandten Methode durch die Geschwindigkeit der stattfindenden Dissoziation bedingt wird, so war es notwendig, zunächst den Verlauf des Zersetzungsvorgangs des Karbonats in der Nähe seiner Dissoziationstemperatur zeitlich zu verfolgen. Die anfängliche Voraussetzung, dass es sich hier um eine heterogene Reaktion handelt, welche in ihrer Geschwindigkeit von der Oberfläche der festen Phase und der Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktionsprodukts (CO_2) abhängt, hat sich bei der experimentellen Untersuchung dieses Falls als unrichtig erwiesen. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass wir hier in den einfachsten Fällen (wenn nämlich keine Neben- oder Folgereaktion stattfindet) mit dem rein chemischen Vorgang erster Ordnung zu tun haben, welcher in seiner Einfachheit einen starken Anklang an die Zerfallsgeschwindigkeit radioaktiver Elemente aufweist.

Ganz deutlich traten diese Tatsachen schon in den ersten Vorversuchen hervor, welche mit natürlichem Magnesit zwischen 416° und 426° angestellt wurden. Diese „Vorversuche“ waren in dem-

[1]) M. Centnerszwer und B. Bruzs, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 237 (1924); Acta universitatis latviensis **10**, 524 (1924).

selben Apparat ausgeführt, welcher zu den früheren dynamischen Bestimmungen der Dissoziationsdrucke gedient hatte[1]). Das Schiffchen mit der Substanz wurde im Versuchsrohr auf konstante Temperatur erwärmt und der am Schwefelsäuremanometer abgelesene Druck des entwickelten Gases in bestimmten Zeitintervallen notiert. Die Druckzunahme galt als Mass der Geschwindigkeit der Dissoziation. Die Beobachtungen wurden bis zu Ende der Reaktion fortgesetzt, und der beobachtete Enddruck als proportional der entwickelten Menge des Kohlendioxyds angenommen. Bezeichnen wir den Enddruck im Versuchsrohr mit a, so gilt für die Dissoziationsgeschwindigkeit, wenn die Reaktion eine solche erster Ordnung ist, die Beziehung:

$$\frac{dx}{dz} = k(a - x), \tag{1}$$

wenn x die zur Zeit z beobachtete Druckerhöhung bezeichnet. Durch Integration erhalten wir die Reaktionskonstante:

$$k = \frac{1}{z_2 - z_1} \log \text{nat} \frac{a - x_1}{a - x_2}. \tag{2}$$

In diesem Ausdruck bezeichnen x_1 und x_2 die zur Zeit z_1 bzw. z_2 abgelesenen Drucke. In der Tabelle 1 sind die annähernden Werte der Konstanten zusammengestellt.

Tabelle 1.

Angenäherte Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation des natürlichen Magnesits zwischen 416° und 426°.

Temperatur in Grad	k [nach Gleichung (2) berechnet]
416	0·00072
418	0·00079
419	0·00100
420	0·00106
421	0·00128
424	0·00105
425	0·00251
426	0·00229

Sind diese aus den Vorversuchen stammenden Resultate auch nicht dazu geeignet, um die Konstanten zahlenmässig auszuwerten, so

[1]) M. Centnerszwer und L. Andrussow, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 79 (1924).

zeigen sie doch, dass die Geschwindigkeitskonstante bei der Steigerung der Temperatur um 10° auf das Dreifache steigt.

Diese Tatsache beweist, dass wir es hier mit der Geschwindigkeit eines chemischen Prozesses[1]) zu tun haben und nicht mit einem Diffusionsvorgang, dessen Temperaturkoeffizient viel kleiner zu sein pflegt[2]). Immerhin wiesen die Vorversuche auf die Notwendigkeit der Ausarbeitung einer exakten Methode zur Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit hin. Diese sei im folgenden Abschnitt kurz beschrieben.

2. Die Methode der Untersuchung.

Der zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit der Karbonate verwendete Apparat war im Prinzip dem von uns zur Messung der Dissoziationsdrucke benutzten Apparat gleich. Der Unterschied bestand darin, dass das Versuchsrohr mit einem Gasmessrohr verbunden war, in welchem die in gegebenen Zeiten entwickelten Volume der Kohlensäure abgelesen wurden.

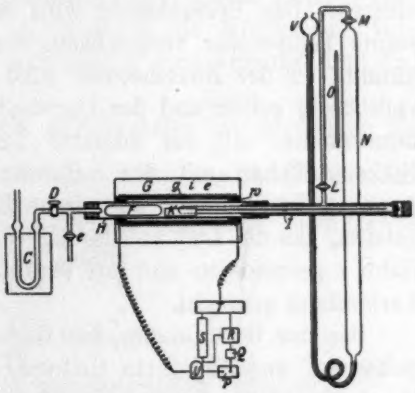

Fig. 1.
Apparat zur kinetischen Untersuchung der Dissoziation.

Die gesamte Apparatur ist in der Fig. 1 abgebildet. Das Versuchsrohr H aus schwer schmelzbarem Glase wird im elektrischen Röhrenofen auf eine Temperatur erhitzt, deren Konstanz durch Einschaltung eines passenden Widerstands erreicht wird. In das Versuchsrohr H wird ein Nickelschiffchen K mit der gewogenen Menge des Karbonats und ein beiderseitig zugeschmolzenes Röhrchen F aus schwer schmelzbarem Glase hineingeschoben. Letzteres dient zur Verminderung des schädlichen Raumes.

Das Versuchsrohr H ist an seinen beiden Enden durch Gummistopfen verschlossen. Es steht einerseits mit dem Schwefelsäuremanometer C in Verbindung. Durch das Seitenrohr, welches durch

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 129, Amsterdam 1896; van't Hoff, Vorlesungen über theoretische Chemie, S. 224, Braunschweig 1898.

[2]) E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 84 (1904); M. Centnerszwer, Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas (4) **42**, 1069.

den Glashahn *e* verschliessbar ist, kann aus einem Gasballon Kohlendioxyd ins Versuchsrohr eingeleitet werden. Durch die andere Öffnung des Versuchsrohrs ist ein Glasrohr eingeführt, welches zur Aufnahme des Thermometers *J* dient. Durch das Hahnrohr *L* steht die Versuchsröhre *H* in Verbindung mit dem Gasmessrohr *N*, welches in $^1/_{10}$ ccm geteilt und durch den Dreiweghahn *M* verschliessbar ist, mit dessen Hilfe es entweder mit dem Versuchsrohr *H* oder mit der Atmosphäre in Verbindung gebracht werden kann. Das Gasmessrohr wird mit reinem Quecksilber gefüllt. Zum Einstellen des Gasdrucks auf den Atmosphärendruck dient das Niveaugefäss *V*, welches durch einen dickwandigen Gummischlauch mit dem unteren Teil der Gasmessröhre kommuniziert.

Die Ausführung der Beobachtungen gestaltet sich nun folgendermassen. Das Versuchsrohr wird im Ofen vor dem Versuch auf konstante Temperatur vorgewärmt, was ungefähr 1 Stunde in Anspruch nimmt. In der Zwischenzeit wird das Gasmessrohr mit Quecksilber vollständig gefüllt und der Dreiweghahn *M* so gestellt, dass die Reaktionskammer mit der äusseren Luft kommuniziert. Dann wird das Nickelschiffchen mit der Substanz hineingeschoben und durch den Apparat Kohlendioxyd aus einem Ballon in langsamem Strom durchgeleitet, bis die Luft vollständig verdrängt ist. Schliesslich wird der Hahn *e* geschlossen und das Versuchsrohr mit der Gasmessröhre *N* in Verbindung gebracht.

Bei der Bestimmung des Gasvolums wird zunächst das Niveaugefäss auf ungefähr 2 cm Unterdruck gestellt. Mit der Uhr in der Hand wird dann das Schwefelsäuremanometer *C* beobachtet. Infolge der Bildung des Kohlendioxyds steigt allmählich der Druck. In dem Moment, wo der Druck im Schwefelsäuremanometer den Atmosphärendruck erreicht hat (was sehr genau festgestellt werden kann), wird der Hahn *L* abgesperrt und die Zeit notiert. Man kann dann in Ruhe das Gasvolum und die Temperatur des Gases ablesen, was immerhin 1 Minute in Anspruch nehmen kann.

3. Die erste Stufe der Dissoziation des Magnesiumkarbonats.

Aus der vorangehenden Untersuchung der Dissoziationsstufen des Magnesiumkarbonats[1]) geht hervor, dass sich die erste Stufe der Dissoziation zwischen 377° und 437° abspielt. Sie führt beim künstlichen Magnesiumkarbonat zur Entstehung der Oxyverbindung $MgO \,.\, MgCO_3$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 237 (1924).

Wir haben für diesen und den folgenden Versuch das wasserfreie Produkt verwendet, welches wir durch Trocknen des Hydrats $MgCO_3 . 3H_2O$ bei 320° erhalten haben.

Zwecks genauer Analyse des Reaktionsverlaufs haben wir zunächst die Zersetzungsgeschwindigkeiten in bestimmten Zeitintervallen $\frac{\Delta x}{\Delta z}$ berechnet. Diese Methode der Berechnung, welche in den radioaktiven Untersuchungen zur Klärung mitunter recht komplizierter Zerfallreaktionen geführt hat, erwies sich auch im gegebenen Fall von grossem Vorteil, besonders in denjenigen Fällen, wo es sich um Reaktionen mit Nebenwirkung oder um solche mit Folgewirkung handelte. In solchen Fällen ermöglicht die Methode der Berechnung der „Intensitäten" eine Trennung der Konstanten verschiedener Reaktionen. Ihre Berechtigung wird durch eine grosse Präzision der ausgeführten Messungen gegeben, sowie durch die Möglichkeit, jedes einzelne Stadium der Reaktion unabhängig vom Anfangs- und Endzustand kinetisch zu verfolgen.

Bezeichnen wir die Intensität der Reaktion im gegebenen Moment mit J $\left(\text{wobei } J = \frac{\Delta x}{\Delta z}\right)$, so müsste, wenn der Zerfall des Karbonats nach der Reaktion erster Ordnung stattfände, gemäss der Formel (1) S. 366 folgende Beziehung gelten:

$$J = k(a - x)$$

$$\frac{dJ}{dz} = -k\frac{dx}{dz} = -kJ.$$

Durch Integration erhalten wir aus der letzten Gleichung:

$$\log \text{nat}\, J = \log \text{nat}\, J_0 - kz. \qquad (3)$$

Darin bezeichnet J_0 die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Zersetzung und J die Geschwindigkeit zur Zeit z, während k die übliche Reaktionskonstante erster Ordnung bedeutet. In Worten ausgedrückt, besagt die Gleichung (3) folgendes:

„der Logarithmus der Zerfallsgeschwindigkeit des Karbonats ist eine lineare Funktion der Zeit".

Das ist dieselbe Beziehung, welche in dem klassischen Gesetz des Abklingens der Aktivität radioaktiver Stoffe ihren Ausdruck findet.

Haben wir zwei Geschwindigkeiten J_1 und J_2 derselben Reaktion, welche den Zeiten z_1 und z_2 zugeordnet sind, so erhalten wir aus Gleichung (3)

$$\log \text{nat}\, \frac{J_1}{J_2} = k(z_2 - z_1). \qquad (3a)$$

Die Beziehung (3a) erlaubt uns die Reaktionskonstanten aus den J-Werten zu berechnen.

Eine andere einfache Methode, welche sich an die radioaktive Rechnungsart anlehnt, beruht in der Bestimmung der Periode der halben Umwandlung. Bezeichnen wir letztere mit T, so gilt bekanntlich[1])

$$k = \frac{0{\cdot}69315}{T}. \tag{4}$$

Tabelle 2.
Dissoziation des $MgCO_3$ bei 395°.

Zeit in Minuten	Volum ccm CO_2	Barometerdruck in mm	Temperatur des Gases in Grad	J	log (100 J)
0	0	759·4	16·4	—	—
17	6·15	—	—	—	—
21·2	7·70	—	—	0·37	1·57
26·2	9·60	759·2	—	0·38	1·58
31·2	11·35	—	—	0·35	1·54
36·2	13·05	759·0	—	0·34	1·53
47·4	16·20	—	16·2	0·28	1·45
53·8	17·75	—	—	0·24	1·38
59·3	19·05	—	—	0·24	1·38
68·3	20·90	—	—	0·21	1·32
77·7	22·60	—	—	0·18	1·26
92·9	24·70	—	16·0	0·14	1·15
104·1	25·90	—	—	0·11	1·04
118·5	27·20	758·6	—	0·09	0·95
136·5	28·40	—	15·8	0·07	0·85
153·7	29·35	—	16·0	0·06	0·78
166·5	29·95	—	16·2	0·05	0·70
187·5	30·50	—	—	0·03	0·48
227·5	31·30	757·8	16·0	0·02	0·30
1020	35·90	753·0	17·4	—	—

Zeichnen wir im Koordinatennetz die Reaktionsgeschwindigkeit J als Ordinaten und die Zeiten τ als Abszissen (Fig. 2), so sehen wir, dass die Intensität der Reaktion zuerst rasch abnimmt, um dann asymptotisch sich dem Nullwert zu nähern (Kurve J). Dieselbe Beobachtung wurde auch von Marc und Šimek gemacht, welche in ihrer Arbeit folgendes mitteilen[2]):

„Auffällig war, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit anfangs erheblich grösser war, um sich dann gegen Ende allmählich, aber scheinbar

[1]) St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität, S. 33, Leipzig-Berlin 1916.
[2]) R. Marc und A. Šimek, Zeitschr. f. anorg. Chemie **82**, 39 (1913).

stetig zu verringern. Dieselbe Erscheinung beobachtete man auch in allen übrigen untersuchten Fällen."

Ein übersichtliches Bild erhält man, wenn man als Ordinaten die Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeit einträgt. Dann liegen alle Punkte auf einer geraden Linie (Kurve log J, Fig. 2). Dadurch wird die Gleichung (3) experimentell bestätigt. Die Gerade entspricht der Gleichung

$$2{\cdot}303 \log J = 2{\cdot}303 \log J_0 - kz,$$

in welcher

$$k = \mathbf{0{\cdot}0145}.$$

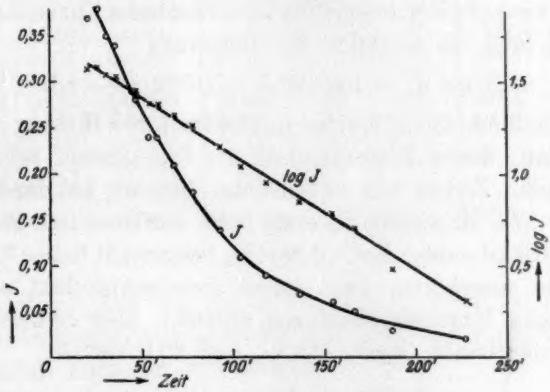

Fig. 2.
Zerfallsgeschwindigkeit des normalen Magnesiumkarbonats bei 395°.

Nehmen wir das Endvolum des Kohlendioxyds gleich 35·9 ccm an oder (nach der Reduktion auf 759 mm und 16·4°) $v_\infty = 35{\cdot}5$ ccm, so entspricht die „Halbperiode" dem Moment, in welchem $\frac{35{\cdot}5}{2} =$ 17·75 ccm Gas entwickelt wurden. Nach der Tabelle 2 entspricht die Periode der halben Umwandlung 53·8 Minuten. Daraus berechnen wir k' nach Gleichung (4):

$$k = \frac{0{\cdot}69315}{53{\cdot}8} = \mathbf{0{\cdot}0129},$$

was mit der vorigen Zahl ganz gut übereinstimmt[1]).

Folgende Hypothese kann den Sachverhalt erklären. Wir müssen annehmen, dass von den vorhandenen Molekülen des Karbonats nur ein bestimmter Bruchteil sich in einem Zustand befindet, welcher sie

[1]) Die geringe Abweichung mag darin ihren Grund haben, dass zu Anfang des Versuchs die Temperatur noch nicht genau eingestellt war.

zum Zerfall geeignet macht. Arrhenius[1]) nennt solche Moleküle „aktiv". Dann drückt die Konstante k den Bruchteil der aktiven Moleküle aus. Die Gültigkeit der Gleichung (3) beweist, dass der Bruchteil der aktiven Moleküle im Laufe der Reaktion unverändert bleibt.

In einem zweiten Versuch, welcher bei 399° ausgeführt wurde, erhielten wir eine kompliziertere Geschwindigkeitskurve, welche sich in zwei Teile zerlegen liess. Im Anfangsstadium der Zersetzung findet die Reaktion mit einer Geschwindigkeit statt, deren Logarithmus durch die Gleichung

$$\log \text{nat } J = \log \text{nat } J_0 - 0{\cdot}067\, z$$

ausgedrückt wird. Später ändert die logarithmische Kurve ihre Richtung. Zum Schluss folgt die Reaktion der Gleichung

$$\log \text{nat } J_2 = \log \text{nat } J_1 - 0{\cdot}022\,(z_2 - z_1).$$

Wahrscheinlich findet hierbei nacheinander Bildung zweier Oxykarbonate statt, deren Temperaturen der Dissoziation sehr nahe beieinander liegen. Ziehen wir in Betracht, dass wir bei der Dissoziation des natürlichen Magnesits als erste Stufe der Dissoziation die Bildung des Monooxytrikarbonats, $MgO \,.\, 3\, MgCO_3$ festgestellt haben[2]), so können wir auch hier annehmen, dass dieses Zwischenprodukt primär aus dem künstlichen Magnesiumkarbonat entsteht, aber seinerseits in das Monooxymonokarbonat, $MgO \,.\, MgCO_3$ und CO_2 zerfällt.

4. Zweite Dissoziationsstufe.

Wir haben des weiteren den Zerfall des Monooxymonokarbonats einer kinetischen Untersuchung unterzogen. Das Präparat wurde durch andauerndes Erwärmen des getrockneten künstlichen Magnesiumkarbonats auf 400° bis zur Gewichtskonstanz erhalten, und seine Zusammensetzung analytisch festgestellt. Die Resultate unserer Messungen wurden im grossen Massstab im Koordinatennetz eingetragen und aus den erhaltenen Kurven die Volume und die Reaktionsgeschwindigkeiten für Zeitintervalle von je 10 Minuten durch graphische Interpolation erhalten. Tabelle 3 enthält die Resultate für die drei in Betracht gezogenen Temperaturen.

Zur Veranschaulichung der in der Tabelle 3 angegebenen Zahlen diene Fig. 3. Als Abszissen sind die Zeiten gewählt, als Ordinaten die Logarithmen der Geschwindigkeiten: $\log J$. Letztere sind auf gleichen Massstab zurückgeführt, indem die Anfangsgeschwindigkeiten gleich 1

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 245 (1924).

Tabelle 3.

Dissoziationsgeschwindigkeit des $MgO.MgCO_3$.

Zeit in Min.	452°			460°			462°		
	Volum ccm CO_2	J	$k = \frac{1}{z} \ln \frac{a}{a-x}$	Volum ccm CO_2	J	$k = \frac{1}{z} \ln \frac{a}{a-x}$	Volum ccm CO_2	J	$k = \frac{1}{z} \ln \frac{a}{a-x}$
0	5·25	—	—	0·70	—	—	0·60	—	—
10	9·60	0·425	0·00331	5·10	0·405	0·0113	12·33	0·891	(0·0347)
20	13·76	0·407	0·00333	8·97	0·375	0·0112	18·23	0·422	0·0290
30	17·80	0·406	0·00333	12·55	0·327	0·0113	21·88	0·330	0·0253
40	21·85	0·400	0·00336	15·52	0·277	0·0112	24·98	0·295	0·0235
50	25·80	0·386	0·00340	18·10	0·243	0·0110	27·50	0·237	0·0223
60	29·55	0·373	0·00343	20·42	0·224	0·0109	29·98	0·226	0·0221
70	33·27	0·364	0·00343	22·55	0·207	0·0108	32·16	0·200	0·0223
80	36·74	0·334	0·00343	24·58	0·175	0·0109	33·83	0·153	0·0221
90	40·05	0·329	0·00343	26·03	0·169	0·0106	35·12	0·122	0·0221
100	43·30	0·309	0·00343	27·95	0·165	0·0109			
110	46·22	0·274	0·00340	29·50	0·148	0·0110			
120	48·93	0·276	0·00340	30·92	0·140	0·0111			
∞	[135·8]	—	0·00339	[41·76]	—	0·0110	40·60	—	0·0236

gesetzt wurden. Aus der Fig. 3 ergibt sich, dass die Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeiten für jede Temperatur auf Geraden liegen. Somit verläuft auch der Zerfall des Monooxymonokarbonats des Magnesiums monomolekular. Aus der Neigung der logarithmischen Kurven wurden die Konstanten nach der Gleichung (3a) berechnet. Die erhaltenen k-Werte sind in der 2. Spalte der Tabelle 4 angegeben.

Es lag nahe zu versuchen, ob man auch nach der allgemeinen kinetischen Gleichung der Reaktionen erster Ordnung

$$k = \frac{1}{x} \log \text{nat} \frac{a}{a-x} \qquad (5)$$

die Reaktionskonstanten berechnen kann. Eine Schwierigkeit lag in der Bestimmung der Endvolume a, da die Reaktion bei 452° und bei 460° sehr langsam verläuft. Wir haben deshalb die a-Werte folgendermassen extrapoliert. Aus den

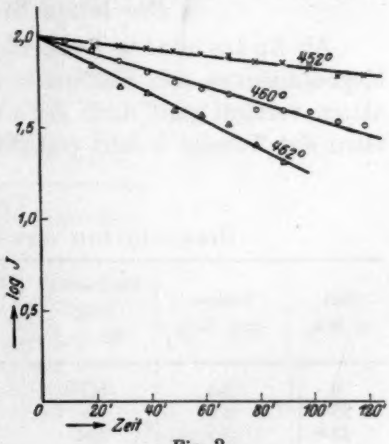

Fig. 3.
Kurven der Logarithmen der Zerfallsgeschwindigkeit des $MgO.MgCO_3$.

graphisch erhaltenen Reaktionskonstanten wurde die Periode der halben Umwandlung nach Gleichung (4) berechnet. Es ist

$$T = \frac{0{\cdot}69315}{k}.$$

Für die Zeit T wurde das Volum des ausgeschiedenen CO_2 aus den Kurven abgelesen und mit 2 multipliziert. Nach dem Einsetzen der erhaltenen Zahlen in die Gleichung (5) für a haben wir in der Tat sehr schön übereinstimmende Konstanten erhalten (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 4.
Zerfallskonstanten des $MgO.MgCO_3$.

Temperatur in Grad	k nach Gleichung (3a) berechnet	Periode der halben Umwandlung in Min.	k nach Gleichung (5) berechnet
452	0·00414	167	0·00339
460	0·0108	64	0·0110
462	0·0179	39	0·0236

Der Temperaturquotient der Reaktionsgeschwindigkeit für je 10° beträgt in diesem Fall **4·3**, wenn man die Konstanten nach Gleichung (3a) zugrunde legt.

5. Die letzte Stufe der Dissoziation.

Als Endprodukte des Zerfalls des Magnesiumkarbonats entstehen Magnesiumoxyd und Kohlendioxyd. Auch diese letzte Phase der Reaktion verläuft glatt nach der ersten Ordnung, wie aus den Resultaten der Tabelle 5 folgt (vgl. Fig. 4).

Tabelle 5.
Dissoziation des $3\,MgO.MgCO_3$ bei 487°.

Zeit in Min.	Volum ccm CO_2	Barometerdruck in mm	Temperatur des Gases in Grad	J	$\log J \cdot 100$	k
0	1·5	747·0	17·4	—	—	—
23	6·2	—	—	—	—	—
42·8	8·5	—	—	0·116	1·06	0·0124
51·8	9·4	—	—	0·100	1·00	0·0126
65·3	10·4	747·2	17·8	0·074	0·87	0·0108
92·8	12·1	747·4	18·0	0·062	0·80	0·0103
106·3	12·8	—	—	0·052	0·72	0·0120
128·2	13·65	747·8	17·8	0·041	0·61	0·0117
145·6	14·4	748·4	17·6	0·039	0·60	0·0133
∞	16·8	749·2	17·4	—	—	0·0120

Die charakteristische Eigentümlichkeit des Dissoziationsvorgangs, als eines rein chemischen Prozesses, welcher durch die Diffussion nur wenig beeinflusst wird, äussert sich in der starken Abhängigkeit seiner Geschwindigkeit von der Temperatur. In der Tat haben wir gesehen, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des natürlichen, rhombischen Magnesits bei einer Erhöhung der Temperatur um 10° auf das Dreifache, diejenige des Magnesiummonooxymonokarbonats sogar auf das Vierfache steigt. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Trioxymonokarbonat, wie folgende Tabelle zeigt.

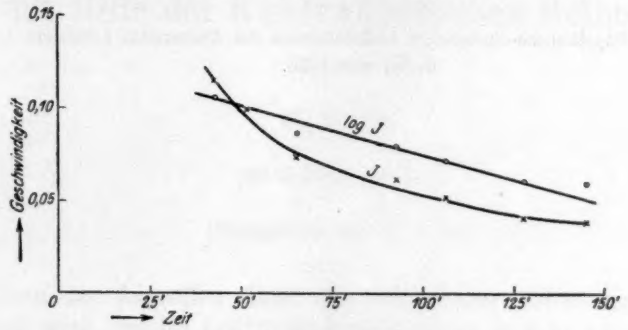

Fig. 4.
Zerfallsgeschwindigkeit des $3\,MgO\,.\,MgCO_3$ bei 487°.

Tabelle 6.
Reaktionskonstanten der Reaktion $3\,MgO\,.\,MgCO_3 \rightarrow 4\,MgO + CO_2$.

Temperatur in Grad	$k = \frac{1}{x} \log \text{nat} \frac{a}{a-x}$
470	Anfang der Dissoziation
476	0·0032
478	0·0048
480	0·0053
481	0·0051
482	0·0057
483	0·0074
485	0·0074
486	0·0085
487	0·0115

Die in der Tabelle 6 enthaltenen Resultate lassen sich durch die empirische Formel

$$\log^{10} k = 0{\cdot}050\,(t - 476) - 2{\cdot}49$$

ausdrücken. Der Temperaturquotient der Reaktionsgeschwindigkeit für je 10° beträgt in diesem Fall 3·2.

Zusammenfassung.

Der Zerfall des Magnesiumkarbonats ist ein chemischer Vorgang erster Ordnung.

Man kann den Gesamtvorgang der Dissoziation kinetisch in einzelne aufeinanderfolgende Phasen zerlegen, ähnlich wie das bei den Untersuchungen des radioaktiven Zerfalls der Elemente mit Erfolg geschehen ist.

Die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation ist eine Exponentialfunktion der Temperatur.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.
6. Februar 1925.

Über die Messung sehr hoher Elektrolytwiderstände mit Hilfe der Kohlrauschschen Methode.

Von

H. Ulich.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 2. 25.)

Wenn im folgenden über die besonderen Schwierigkeiten gesprochen wird, die bei Leitfähigkeitsmessungen in sehr schlecht leitenden Lösungen auftreten, und über Mittel zu ihrer Überwindung, so soll von dem mehr chemischen Teil dieser Schwierigkeiten ganz abgesehen werden. Es sei also vorausgesetzt, dass es gelungen ist, ein Lösungsmittel genügend geringer Eigenleitfähigkeit zu bereiten und aufzubewahren, sowie eine Lösung bekannter Konzentration unter Fernhaltung irgendwelcher die Leitfähigkeit beeinflussender Verunreinigungen herzustellen und in das Messgefäss zu bringen. Lediglich der physikalische Teil der Aufgabe, die richtige Ermittlung der Leitfähigkeit einer solchen Lösung, soll also ins Auge gefasst werden.

Die Messung sehr hoher Elektrolytwiderstände nach der klassischen Kohlrauschschen Methode[1]) bietet bekanntlich Schwierigkeiten. Bereits Widerstände von mehr als wenigen Tausend Ohm lassen sich nicht mehr mit derselben Genauigkeit wie solche mittlerer Grösse feststellen. Die Ursache hierfür ist in der Hauptsache in der elektrostatischen Kapazität der Gefässe und Widerstandsrollen zu suchen. Um nun doch die Leitfähigkeit sehr schlecht leitender Lösungen messen zu können, bieten sich zwei Wege. Der erste Weg führt dahin, die Widerstände durch Verwendung von Leitfähigkeitsgefässen sehr geringer Widerstands-

[1]) Wie sie namentlich von Kohlrausch-Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1916, eingehend beschrieben wird.

kapazität, wie sie z. B. Washburn[1]) beschreibt, herabzusetzen. Für verdünnte Lösungen gibt er ein Gefäss der Widerstandskapazität $C = 0{\cdot}024\ \mathrm{cm}^{-1}$ an. Doch ist es schwierig, solche Gefässe zu eichen. Als Eichflüssigkeiten sind nur solche brauchbar, deren Widerstand man ohne allzu grosse Schwierigkeit sicher reproduzieren kann, also verhältnismässig gut leitende. Diese geben aber in derartigen Gefässen so niedrige Widerstände, dass durch die Polarisation leicht erhebliche Fehler veranlasst werden. Platiniert man die Elektroden sehr stark, um die Polarisation herabzusetzen, so treten in äusserst verdünnten Lösungen Schwierigkeiten durch die Adsorption der Ionen an dem Platinschwarz auf[2]). Nach unseren Erfahrungen scheint es aus diesen Gründen nicht ratsam, einen C-Wert von 0·1 bis 0·05 zu unterschreiten, solange man noch andere Möglichkeiten besitzt, sehr schlecht leitende Lösungen der Messung zugänglich zu machen.

Eine solche Möglichkeit, zugleich der zweite Weg, den man einschlagen kann, um die Leitfähigkeit sehr schlecht leitender Lösungen zu bestimmen, besteht in einer Weiterentwicklung der Messmethode in der Richtung, dass auch erheblich höhere Elektrolytwiderstände als solche von einigen Tausend Ohm noch sicher messbar werden. Da anzunehmen ist, dass Lösungsmittel von geringerer Eigenleitfähigkeit als $\varkappa = 10^{-7}$ bis $10^{-8}\ \mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ im allgemeinen nicht zur Untersuchung gelangen (nur bei Medien, deren Dielektrizitätskonstanten sehr klein, etwa < 10 ist, sind noch geringere Werte leicht zu erhalten), so wird man als untere Grenze der Leitfähigkeit der zu untersuchenden Lösungen etwa $\varkappa = 10^{-6}$ annehmen dürfen. In Gefässen mit der Widerstandskapazität $C = 0{\cdot}1$ gibt eine solche Lösung 10^5 Ohm Widerstand. Um Elektrolytwiderstände von solcher Grösse mit Wechselstrom und Telephon innerhalb der durch Kohlrauschs Vorbild gegebenen Messgenauigkeit von etwa $\frac{1}{1000}$ oder weniger messen zu können, ist die Unschädlichmachung der kondensatorischen Ladungen erforderlich.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2447 f. (1916).

[2]) Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1366 (1924) kommt bei sehr genauen Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass bei zunehmender Verdünnung der eingefüllten Eichlösung die Widerstandskapazität von Gefässen mit platinierten Elektroden merklich anwächst, und führt diese Erscheinung auf Adsorptionseffekte zurück. Diese werden natürlich eine um so grössere Rolle spielen, je kleiner das zwischen den Elektroden befindliche Flüssigkeitsvolumen im Vergleich zu dem der Oberflächenschichten, d. h. je kleiner C wird; und in der Tat findet Parker bei dem Gefäss mit der kleinsten Kapazität die grösste Änderung.

Bekanntlich kann dies dadurch geschehen, dass man in dem einen Brückenast eine variable Kapazität zuschaltet und solange verändert, bis das vorher verwaschene Minimum scharf geworden ist. Dies tritt dann ein, wenn das Verhältnis der Kapazitäten das reziproke des Widerstandsverhältnisses geworden ist. Benutzt man nun das gewöhnliche Mückentoninduktorium als Wechselstromquelle, so kommt man mit diesem Mittel nicht weit. Von der schon erwähnten Grössenordnung der Widerstände an erhält man auf keine Weise mehr ein gutes Minimum (wenigstens in Lösungen mit grosser Dielektrizitätskonstante, da sich andernfalls die Kapazitäten in dem Messgefäss der DK entsprechend verkleinern, und die Grenze der guten Messbarkeit hinausgerückt wird). Die Ursache davon ist die für Kapazitätsvergleichungen sehr ungünstige Beschaffenheit der von einem solchen Induktorium gelieferten Wechselströme. Für solche Zwecke eignen sich nur reinere sinusähnliche Schwingungen. Aus diesem Grunde ist man vielfach, hauptsächlich in Amerika, von der Verwendung von Induktorien bei Leitfähigkeitsmessungen gänzlich abgekommen und benutzt schon seit Jahren andere Wechselstromquellen, wie Hochfrequenzmaschinen, Wechselstromsirenen, Vreeland-Oszillatoren u. a. Die vorliegende Notiz hat nun den Zweck, auf eine andere, sehr einfache und nicht kostspielige Vorrichtung aufmerksam zu machen, die den genannten gegenüber manche Vorteile zu besitzen scheint, und mit deren Hilfe man selbst in wässerigen Lösungen Widerstände von Hunderttausend Ohm ebenso leicht und genau messen kann, wie solche von einigen Hundert oder Tausend Ohm. Es handelt sich um die Verwendung einer Elektronenröhre in Sendeschaltung.

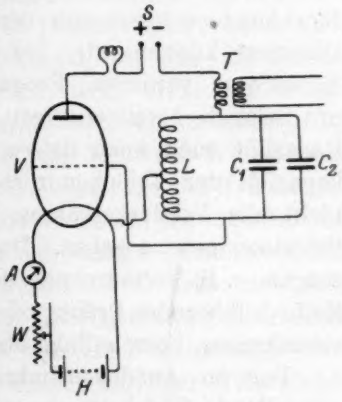

Fig. 1.

Es sei hier die Anordnung, wie sie gegenwärtig bei uns in Betrieb ist und sich vorzüglich bewährt, in Kürze an Hand des Schaltungsschemas (siehe Fig. 1) geschildert: *V* ist eine Verstärkerröhre für 220 Volt Anodenspannung, 1·1 Amp. Heizstromstärke bei 6·5 Volt Heizspannung. Im Heizstromkreis liegt eine vierzellige Akkumulatorenbatterie *H*, ein Regulierwiderstand *W*, ein Amperemeter *A*. Ein Ausschalter befindet sich am Platze des Beobachters, damit die Röhre möglichst geschont werden kann. Sie wird übrigens bei uns nur mit 0·85 Amp. belastet

und liefert auch dann noch genügend Energie. Im Anodenkreis liegt als Stromquelle S die städtische Gleichstromspannung von 220 Volt, eine Glühbirne als Sicherheitswiderstand, ferner der Schwingungskreis mit den Kapazitäten C_1 und C_2 und der unterteilten Selbstinduktion L. An deren Unterteilung ist der Glühdraht der Röhre angeschlossen; die Verbindung zum Gitter ist aus der Skizze ersichtlich. Als Selbstinduktion verwenden wir eine Telephondrossel von Siemens & Halske (Type V. hsi. 2b), aus der der Eisenkern entfernt wurde; sie besitzt so etwa 0·7 Henry und eine Eigenkapazität von etwa 1900 cm, bei 500 Ω Widerstand (ein so hoher Widerstand ist eigentlich nicht günstig). Als Kapazitäten dienen ein Stöpselkondensator von Hartmann & Braun, der etwa 25000 cm Gesamtkapazität besitzt, sowie parallel geschaltete Blockkondensatoren von einigen Tausend Zentimetern nach Bedarf. Dieserart können wir, indem wir die Kapazitäten von 0 bis zum Höchstwert variieren, Frequenzen von 4000 bis 800 Schwingungen pro Sekunde herab erzeugen, auf Wunsch durch Zuschaltung weiterer Kapazität auch noch tiefere. Die obere Grenze ist durch die Eigenkapazität der Telephondrossel gegeben. Es sei noch erwähnt, dass nicht alle Verstärkerröhren zu bewegen sind, in solcher Schaltung Schwingungen zu geben. Doch genügen vielfach geringfügige Veränderungen, z. B. Vertauschung der vom Schwingungskreis nach Gitter und Kathode führenden Drähte, oder auch nur Vertauschung der Pole des Heizstromkreises, Vorschaltung einer Gitterspannung von einigen Volt usw.[1].

Der im Anodenstromkreis fliessende, sinusförmig an- und abschwellende Gleichstrom wird in dem Transformator T[2]) in Wechselstrom verwandelt und der Brückenanordnung zugeleitet, die zweckmässig in einer Entfernung von einigen Metern aufgestellt ist, damit keine direkte Beeinflussung des Telephons stattfindet. Sehr angenehm empfindet man bei einer solchen Röhrenanordnung das Fehlen eines Geräusches[3]), wodurch das Abhören im Telephon sehr erleichtert wird.

In der Brückenanordnung wird je nach Bedürfnis dem Rheostaten oder dem Messgefäss ein Drehkondensator von 2000 cm parallel geschaltet und so eingestellt, dass das Minimum vollkommen scharf ist. Bei niedrigeren Widerständen kann die Einstellung innerhalb eines

---

[1]) Oft wird auch der Grund des Versagens in zu hohem Widerstand der Selbstinduktion oder des Transformators T liegen.

[2]) Als geeignet erwiesen sich die Typen T 102 und T 103 der Telefunken-A.-G. mit den Übersetzungsverhältnissen 1 : 3·5 und 1 : 8.

[3]) Bei hohen Tönen begannen allerdings Kondensatoren mit Glimmerisolierung mitzusummen. Man verwendet also besser solche mit Paraffinpapier.

ziemlich grossen Bereiches willkürlich gewählt werden, ein Ausdruck der Tatsache, dass der „elektrostatische Anteil" des Stromes dem „Ohmschen Anteil" gegenüber noch verschwindend klein ist. Dagegen bei hohen Widerständen und hohen Frequenzen verschlechtert sich dies Verhältnis zuungunsten des letzteren, so dass dann die ein gutes Minimum liefernde Kondensatoreinstellung äusserst scharf begrenzt, ja häufig sogar schwierig aufzufinden und einzustellen ist. Um in solchen Fällen feiner variieren zu können, sowie auch aus dem Grunde, weil die Nullkapazität des Drehkondensators bereits 100 bis 200 cm betrug, also eine Einstellung unterhalb dieser Grenze nicht möglich war, schalteten wir noch einen kleinen Drehkondensator von 200 cm in den anderen Ast ein. Doch ist es auf jeden Fall bequem, die höchsten Widerstände mit möglichst tiefen Tönen zu messen. Uns scheint auch, dass man in solchem Falle bei hohen Tönen, wo also die elektrostatischen Effekte immer mehr hervortreten, nicht mehr mit völliger Sicherheit damit rechnen kann, dass sich das Minimum noch genau in der „richtigen" Lage, d. h. an der Stelle, die durch das Widerstandsverhältnis allein gefordert wird, befindet. Dass dies bei Frequenzen von etwa 1000 Schwingungen und bei Widerständen von etwa 100000 Ohm innerhalb der erstrebten Messgenauigkeit von einigen Zehntausendsteln der Fall ist, zeigten uns Versuche, bei denen wir 1. bekannte Drahtwiderstände unter Parallelschaltung von Kondensatoren miteinander verglichen, sowie 2. verhältnismässig gut leitende Flüssigkeiten, deren spezifische Leitfähigkeiten wir in einem Gefäss niedriger Widerstandskapazität gemessen hatten, in einem Gefäss grosser (etwa 40facher) Widerstandskapazität untersuchten, wobei sich dasselbe $\varkappa$ ergab.

Zu bemerken ist noch, dass sich verschiedene Telephone in verschiedener Weise eigneten. Wesentlich war in manchen Fällen, die Unsymmetrie des Telephons durch jedesmaliges Kommutieren und Mittelnehmen aus den beiden Einstellungen unschädlich zu machen. Das ist eine kleine Mühe, wenn man von den Brückendrahtenden 2 Kabel zu einem Steckkontakt fest verlegt und die Telephondrähte an dem zugehörigen Stecker festmacht; die doppelte Ablesung bedeutet zudem eine gute Bürgschaft gegen irgendwelche Versehen.

Bei Messung geringer Widerstände empfiehlt es sich, Spannung und Stromstärke in der Brückenanordnung durch Anwendung eines Transformators 1 : 1, eventuell auch Drosselung des Anodenstroms (z. B. durch Einschalten von 10000 Ω) herabzusetzen[1]).

[1]) Diese Massregel soll nicht nur die Polarisation verringern, sondern auch die Rheostaten vor Überlastung schützen.

Die vorstehend beschriebene Apparatur bietet die Möglichkeit, sehr hohe Elektrolytwiderstände zu messen[1]), ohne dass wir uns bemüht haben, ihre Genauigkeit über das von Kohlrausch erreichte Mass hinaus zu steigern. Diesem letzteren Ziele dienen verschiedene Arbeiten der letzten Jahre, so besonders die interessante Veröffentlichung von R. Lorenz und Klauer[2]), die einen Röhrenverstärker im Zweige des Nullinstrumentes einschalten und das Aufsuchen des Minimums „objektiv" gestalten, um es auch in schwierigen Fällen sicher und sogar auf $^1/_{100000}$ oder weniger der Brückendrahtlänge genau festzustellen. Es ist allerdings zu bedenken, dass in ungeübten Händen eine so verfeinerte Apparatur leicht zu einer Gefahr wird, da die erzwungene genaue Ablesung in Fällen mit verwaschenem Minimum (d. h. nicht völlig ausgeglichener elektrostatischer Effekte oder Polarisation) sicher kein „richtiges", d. h. dem reinen Widerstandsverhältnis entsprechendes Resultat ist. Rühmen es doch Kohlrausch und Holborn (loc. cit., S. 55) gerade als eine „grosse Annehmlichkeit" ihres Verfahrens, „dass sich die aus Polarisation, Selbstinduktion und Kapazität hervorgehenden Fehlerquellen von selbst bemerkbar machen in einer Verwaschung des Tonminimums, unter Umständen auch in einer Unsymmetrie der Klangfarbe in der Nachbarschaft des Minimums". Dieser Vorzug bleibt bei der hier beschriebenen Methode erhalten, während das objektive Lorenz-Klauersche Verfahren leicht zu einem Übersehen der Fehlerquellen und einer Überschätzung der Genauigkeit des erhaltenen Resultats führen könnte. Der letztgenannten Methode sehr ähnlich ist übrigens das von Thiessen[3]) beschriebene Verfahren, das sich eines Röhrenverstärkers und -Gleichrichters bedient, also ebenfalls objektive, sehr verfeinerte Ablesungen am Galvanometer gestattet. Beide Methoden erfordern übrigens eine kompliziertere apparative Ausrüstung als die hier beschriebene, die sich viel enger an die ursprüngliche Kohlrauschsche anschliesst.

Auch viele amerikanische Forscher haben sich bemüht, die Exaktheit der Leitfähigkeitsmessungen zu steigern, und es lässt sich wohl nicht bezweifeln, dass es manchen[4]) von ihnen gelungen ist, die

[1]) Die obere Grenze der mit dieser Apparatur mit der angegebenen Genauigkeit zu messenden Widerstände haben wir noch nicht gefunden; sie mag — bei Anwendung niedriger Frequenzen — selbst in wässerigen Lösungen sehr wohl erheblich über 200000 Ω liegen.

[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **136**, 121 (1924).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 473 (1924).

[4]) Insbesondere C. A. Kraus und H. C. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2422, 2429 (1922); H. C. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2017 (1923); H. C. Parker und E. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 312 (1924).

Genauigkeit der Kohlrauschschen Messungen zu überbieten. Doch steigen die Schwierigkeiten und die zu ihrer Überwindung aufzuwendende Zeit und Mittel mit der vielfachen Potenz der Genauigkeit, so dass es sich fragt, ob sich dieser Aufwand lohnt und ob nicht vielmehr das Meiste, was an den zu beobachtenden Erscheinungen chemisch und physikalisch interessant ist, auch mit der von Kohlrausch erreichten Genauigkeit zu erforschen ist. Vor allem ist zu bedenken, dass die Extrapolation der Endleitfähigkeit stets mit solchen Unsicherheiten verbunden ist, dass eine so hoch getriebene Messgenauigkeit resultatlos bleibt, wenn sie sich nicht auch auf äusserste Verdünnungen erstreckt. Jedenfalls ist sicher, dass die Methoden der genannten amerikanischen Autoren für eine allgemeinere Anwendung ungeeignet sind, namentlich für das gegenwärtige Hauptgebiet der Leitfähigkeitsforschung, das solange vernachlässigte Gebiet der nichtwässerigen Lösungen, wo noch, bei aller anzustrebenden Exaktheit, zunächst eine sehr extensive Bearbeitung not tut.

Demgegenüber ist die leichte und (innerhalb der von Kohlrausch gesetzten Grenzen) genaue Messbarkeit sehr hoher Widerstände von allgemeiner Bedeutung. Öffnet sie doch ein sonst nicht zugängliches Gebiet höchster Verdünnungen, führt also den wichtigen Grenzwerten der Leitfähigkeit näher. Auch für konzentriertere Lösungen kann sie wertvoll sein in Fällen, wo die Natur der zu untersuchenden Flüssigkeit die Verwendung stark platinierter Elektroden nicht gestattet. Man wird solche Lösungen bequem in Gefässen sehr hoher Widerstandskapazität bei möglichst hohen Frequenzen zwischen nur aufgerauhten Elektroden untersuchen können, ohne Polarisation befürchten zu müssen.

Die im vorstehenden beschriebene Apparatur ist im hiesigen Institut seit einigen Monaten in Benutzung. Falls mit ihr bei weiterem Gebrauch noch wesentliche Erfahrungen gemacht oder Verbesserungen vorgenommen werden, werden wir bei Veröffentlichung der jetzt im Gange befindlichen Messungen nochmals auf sie zurückkommen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Verbesserung der Kohlrauschschen Leitfähigkeitsmessmethode durch Anwendung eines Röhrensenders als Wechselstromerzeuger beschrieben; diese neue Anordnung gestattet — bei gleichzeitiger Benutzung eines Drehkondensators in einem Brückenzweige — Widerstände der Grössenordnung $10^5\ \Omega$ ebenso leicht und sicher zu messen wie solche von einigen 100 oder 1000 Ohm.

Herrn Prof. Walden danke ich auch an dieser Stelle ehrerbietigst für die meinen Bestrebungen jederzeit gewährte Unterstützung, Herrn cand. G. Busch für seine verständnisvolle Hilfe bei der Ausprobierung der neuen Apparatur. Nicht vergessen sei die stete freundliche Bereitwilligkeit des Herrn Dr. Waibel vom hiesigen Physikalischen Institut, der uns für das Arbeiten mit Elektronenröhren viele wichtige Hinweise gab. Von der Osram-Gesellschaft, dem Telegraphentechnischen Reichsamt und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wurden wir in sehr dankenswerter Weise mit Geräten unterstützt.

Rostock, Physiko-chemisches Institut der Universität.
Februar 1925.

Die Änderungen im Faserröntgenogramm der Zellulose bei der Quellung in konzentrierten wässerigen Lösun en.

Von

J. R. Katz und H. Mark.

(Mit 17 Figuren auf Tafeln.)

(Eingegangen am 20. 9. 24.)

1. Zweck der Untersuchung.

Der eine von uns[1]) hat früher mitgeteilt, dass bei der Quellung in reinem Wasser das Röntgenspektrogramm der Zellulosen sich nicht ändert. Er fand keine Verschiebung der Interferenzstreifen und auch sonst machten sich keine Unterschiede bemerkbar.

Die Quellungen in konzentrierten wässerigen Lösungen sind aber viel intensiver als die in reinem Wasser. Während die untersuchten Zellulosearten höchstens 23% Wasser aufnehmen, quellen in manchen konzentrierten Lösungen die Fasern zur doppelten Dicke an. Es ist daher von hervorragender Bedeutung, die röntgenspektrographische Untersuchung auch auf diese Quellungen anzuwenden. Denn manches wird da vielleicht merklich sein, was sich bei den kleineren Quellungen der Beobachtung entzieht.

In erster Linie wird dann festgestellt werden müssen, ob die Distanz symmetrischer Interferenzflecke am Äquator sich auch bei diesen starken Quellungen nicht ändert.

Zweitens wird vielleicht die kristallographische Parallelität der Kristallite (bzw. Mizellen) aufgehoben (oder wenigstens gestört) werden; denn

[1]) J. R. Katz, Röntgenspektrographische Untersuchungen über das Wesen der Quellung bei Substanzen, welche ein Faserdiagramm geben. Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch., März 1924; Physik. Zeitschr. **25**, 321 (1924); auch J. R. Katz, Die Quellung, III. Abschnitt, Ergebnisse der exakten Naturw. **3**, 348—372 (1924).

wenn die Quellung nur stark genug wird, muss doch ein Punkt kommen, wo die Parallelordnung ins Wanken gerät, da sie ja bei der Auflösung gänzlich aufgehoben wird[1]). Im Röntgenspektrogramm wird sich die völlige Aufhebung der Parallelität in einem Übergang des Faserdiagramms in ein Debye-Scherrer-Diagramm äussern; während eine teilweise Aufhebung zu einem Mischdiagramm führen wird, in dem zwar noch die Interferenzflecke eines Faserdiagramms sichtbar, aber mehr oder weniger stark zu Kreisen verschmiert sind. Aus der relativen Intensität der Flecken und der Kreise lässt sich dann der Grad der Unordnung abschätzen[2]).

Drittens endlich könnte das Diagramm verschwinden oder in ein anderes Diagramm übergehen, wenn durch die Einwirkung des Quellungsmittels tiefgehende chemische Änderungen in der Zellulose stattfinden. Verschwinden wird das Diagramm ganz, wenn die Kristallite in amorphe Mizellen übergehen; während ein differentes Diagramm auftreten wird, wenn sie in die Kristallite einer anderen kristallisierten Substanz umgesetzt werden[3]).

Diese beiden Änderungen — die Aufhebung der Parallelität und die Umsetzung der Kristallite in Mizellen einer anderen Substanz — sind von Nägeli und seinen Zeitgenossen bei ihren Ausführungen über die Mizellartheorie der Quellung oft angenommen (oder vermutet) worden; aber es fehlte damals an einer Methode, um ihre wirkliche Existenz beweisen zu können. Die neue Untersuchungsmethode der Röntgenspektrographie wird uns hier ein Stück weiterbringen können.

2. Die Ausführung der Versuche.

Als Zellulose wurden bei dieser Untersuchung Ramiefasern benutzt (kotonisierte), da diese Fasern ein deutliches Punktdiagramm geben; bekanntlich liegen in der Ramiefaser die Kristallite alle mit der kristallographischen *c*-Richtung der Faserachse nahezu parallel.

[1]) Es sei denn, dass Mizellen in der Lösung verteilt sind, Teilchen submikroskopischer Grösse, in denen die Parallelordnung beibehalten ist.

[2]) Wobei angenommen wird, dass die Fasern bei der Aufnahme genau parallel geordnet waren; denn sind sie spiralförmig umeinander gewunden oder gewellt, so wird ein ähnliches (wenn auch etwas anderes) Diagramm auftreten, das zu ganz falschen Schätzungen der Unordnung führen könnte. Es fehlt leider noch an einer guten Methode, Fasern so genau parallel zu ordnen, dass die Abweichungen sicher so klein sind, dass sie nicht in Frage kommen, auch lässt sich der Einfluss der Abweichungen schwer abschätzen.

[3]) Vgl. auch J. R. Katz, Physik. Zeitschr. **25**, 659—666 (1924) sowie Anmerkung 1 auf der vorigen Seite.

Die Ramie quoll 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur in der konzentrierten wässerigen Lösung, so dass angenommen werden konnte, dass die Einwirkung nahezu zu Ende war, dass also ein Endzustand vorlag; dann wurde in diesem Zustande untersucht. Dazu wurde das Faserbündel mit Filtrierpapier etwas abgetrocknet, dann sorgfältig parallel gekämmt und auf der Rückseite der Blende festgeklebt. Hierauf wurde sie mit der Lösung betupft; in der hermetisch schliessenden Kamera befand sich, um Austrocknen zu vermeiden, eine reichliche Menge dieser selben Lösung. Die hermetisch schliessenden Kameras und die übrige Versuchstechnik sind in der vorigen Abhandlung ausführlich beschrieben worden[1]), so dass es sich erübrigt, dieses zu wiederholen. Das monochromatische Röntgenlicht entstammte einer Haddingschen Röhre mit Kupferantikathode, die bei 50 bis 55 Kilovolt betrieben wurde[2]). Wegen der langen Dauer der vorherigen Quellung durfte angenommen werden, dass die Ramie während der Aufnahme nicht irgendwie bedeutend weiter quoll.

Die Röntgenspektra wurden auf Platten oder auf sorgfältig flach gehaltene Films aufgenommen. Um sie einfach miteinander vergleichbar zu machen, wandten wir eine Versuchsordnung an, die wir für ähnliche vergleichende Versuche empfehlen möchten, da sie sofort und ohne Umrechnen gestattet, den etwaigen Einfluss der einwirkenden fremden Substanz aus den Diagrammen abzulesen: wir haben sämtliche Aufnahmen in der gleichen Kamera bei gleichem Abstand zwischen Faserbündel und Platte gemacht. Und zwar betrug dieser Abstand in der ersten Versuchsreihe immer 47·5 mm (absolut um 0·7 mm unsicher, aber immer genau der gleiche Abstand). Bei der zweiten Versuchsreihe war er immer 33·2 mm; hier wurde ausserdem filtrierte *Cu*-Strahlung angewendet, wodurch die β-Linie wegfällt, auch waren die Fasern besser parallel geordnet.

Die Grösse der Quellungen — deren genaue Bestimmung Schwierigkeiten bietet — wird in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden.

Bei allen diesen Untersuchungen haben wir nur solche Verschmierungen zu Debye-Scherrer-Kreise und solche Verstärkungen der Äquatorialinterferenz (020) in Betracht gezogen[3]), die mit unbewaff-

[1]) Loc. cit., S. 321—322. Um jede Möglichkeit einer Verdampfung auszuschliessen, haben wir in einigen Fällen die Faserbündel in ganz dünnwandige Glaskapillaren eingeschlossen.

[2]) Wir verwendeten zu einem Teil der Versuche eine uns von der Firma Leybold in Köln überlassene Hochvakuumpumpe, welche ganz ausgezeichnet arbeitet.

[3]) Im Sinne der Indizierung nach M. Polanyi, Die Naturwissenschaften **9**, 228, 339 (1921).

netem Auge deutlich festzustellen sind. Anwendung des Photometers hätte in beiden Fällen vielleicht etwas weiter geführt, aber die Feinheit der Methode hätte leicht die Möglichkeit von Täuschungen mit sich gebracht.

Die Abmessung des Abstandes der Äquatorialinterferenzen ist hier etwas weniger genau wie bei den früheren Untersuchungen des einen von uns, weil — um etwaige Verschmierungen zu Debye-Scherrer-Kreise feststellen zu können — hier dicke Faserbündel und lange (und nicht immer gleichlange) Beleuchtungen gebraucht wurden. Die Unsicherheit mag hier 0·6 mm betragen bei den schwächeren, 0·3 bei den dick gedruckten Interferenzen. Aber zur Feststellung der Hauptsachen schien uns die gebrauchte einfache Versuchstechnik die sicherste.

3. Die Reversibilität der Quellungen.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass Zellulose, die in konzentrierten wässerigen Lösungen stark gequollen hat, nach dem Auswaschen des Quellungsmittels dauernd veränderte Eigenschaften behält. Sie hat dann ein grösseres Quellungsvermögen für Wasser bekommen, adsorbiert die verschiedensten Substanzen (Farbstoffe, Tannin, Jod usw.) aus wässerigen Lösungen stärker und weist in manchen Fällen eine erhebliche Änderung ihrer elastischen Eigenschaften auf. Man nennt sie dann Hydratzellulose[1]).

Eine Untersuchung über die Quellung der Zellulose in konzentrierten wässerigen Lösungen wäre daher mangelhaft, wenn sie unterlassen würde zu untersuchen, ob die ausgewaschene Faser andere Eigenschaften bekommen hat als die ursprüngliche. Bei unserer röntgenspektrographischen Untersuchung dieser Quellungen ist es daher in jedem einzelnen Falle notwendig, auch die ausgewaschene Faser noch einmal aufzunehmen. Dann wird sich leicht feststellen lassen, ob die irreversibeln Veränderungen sich auch auf das Röntgenspektrogramm erstrecken.

4. Die Quellung in Lösungen von neutralen Salzen.

Untersucht wurde die Quellung in möglichst konzentrierten Lösungen von

Zinkchlorid (neutralem),
Rhodancalcium,
Jodkalium,
Jodkaliumjodquecksilber.

[1]) Siehe z. B. G. Schwalbe, Die Chemie der Zellulose, Bornträger, Berlin 1912, S. 160 ff.

Die beiden erstgenannten Lösungen sind allgemein bekannte Quellungsmittel für Zellulose; die dritte und vierte sind bekannt aus Hübners und Popes Untersuchungen über Merzerisation [1]).

a) Neutrales Zinkchlorid.

Gequollen wurde in Lösungen von 1·52 und 1·80 spez. Gewicht. Wir fanden in beiden Fällen Diagramme, die sich in nichts von denen der trockenen Zellulose unterschieden; die ausgewaschenen [2]) Fasern hatten das gleiche Diagramm wie die nicht merzerisierten. Zahlenmässig erhielten wir in der ersten Versuchsreihe für den Abstand symmetrischer Äquatorialstreifen [der intensivste Streifen (020) ist hier dick gedruckt worden, da er sich am schärfsten vermessen liess]:

Abstand der Äquatorialinterferenzen	
Trocken	Gequollen in $ZnCl_2$ vom spez. Gew. 1·52
24·9	24·7
28·4	28·2
35·0	35·1
40·1	**40·3**

Abstand der Äquatorialinterferenzen		
Trocken	Gequollen in $ZnCl_2$ vom spez. Gew. 1·80	Ausgewaschen (feucht)
24·9	25·1	24·8
28·4	28·7	28·5
35·0	35·5	35·1
40·1	**40·4**	**40·1**

Von einer etwaigen Verschmierung des Faserdiagramms zu Debye-Scherrer-Kreisen ist nichts nachzuweisen. Besonders ist zu erwähnen, dass die relative Intensität der Äquatorialstreifen sich nicht geändert hatte; neue Interferenzen traten nicht auf. Das Diagramm verlor nicht an Schärfe. Um zu prüfen, ob bei extrem starken Quellungen in Zinkchlorid nicht doch irreversibele Änderungen im Diagramm auftreten, wurde die Ramie in einer halbgesättigten Zinkchloridlösung 20 Minuten lang bei 100° C. behandelt, und dann noch 10 Minuten lang in dieser Lösung gekocht. Bei dieser Behandlung quoll die Ramie ungeheuer stark auf. (Kochten wir noch 10 Minuten länger, so hatte die Substanz sich ganz gelöst.) Die Ramie wurde dann ausgewaschen und

[1]) Hübner und Pope, Chem. Zentralbl. **1904**, II, 1625.

[2]) Um Abscheidung von Zinkhydroxyd zu vermeiden, wurde erst mit verdünnter Salzsäure, dann erst mit Wasser ausgewaschen.

feucht aufgenommen. Es war hier keine einzige Änderung im Diagramm sichtbar; wir fanden jetzt zahlenmässig für die wiederum ausgewaschene Ramie:

Abstand symmetrisch gelegener Äquatorialinterferenzen
24·5
28·6
34·6
39·8

Diese Versuche wurden noch ein zweites Mal mit gefilterter Strahlung durchgeführt; die Diagramme 1 bis 4 der Tafel I zeigen die dabei erhaltenen Bilder.

b) Rhodancalcium.

In konzentrierten Lösungen von Rhodancalcium quillt Ramie stark auf. Auch hier konnte weder bei der Aufnahme im Quellungsmittel noch bei dem ausgewaschenen Präparat irgendwelche Änderungen im Diagramm nachgewiesen werden. Zahlen:

Trocken		Gequollen in Rhodancalcium		Ausgewaschen (feucht)	
Abstand symmetrisch gelegener Äquatorialinterferenz.	Abstand der Schichtlinien	Abstand symmetrisch gelegener Äquatorialinterferenz.	Abstand der Schichtlinien	Abstand symmetrisch gelegener Äquatorialinterferenz.	Abstand der Schichtlinien
24·9	30·0	24·7	30·0	24·5	30·0
28·4	30·0	28·2	30·0	28·3	30·0
35·0		34·8		34·8	
40·1		**40·0**		**40·0**	

In Fig. 5 der Tafel II ist ein in Rhodancalcium gequollenes und dann ausgewaschenes Präparat der zweiten Versuchsreihe wiedergegeben.

c) Jodkalium.

In nahezu gesättigten Jodkaliumlösungen quillt Zellulose sehr stark auf. Wir untersuchten die Quellung in einer gesättigten Lösung, die mit $^1/_{10}$ ihres Volums Wasser verdünnt worden war. Wir gebrauchten diese Vorsorge, um möglichst zu vermeiden, dass während der Aufnahme Jodkalium auskristallisieren würde.

Es trat ein überraschendes Röntgenspektrum auf. Feine radiäre Streifen (von einer Länge bis 3 cm) ziehen vom Zentralfleck nach allen Richtungen hin. In einer Richtung (die dem Faserverlauf entspricht?) sind diese Strahlen dichter gehäuft. Von dem ursprünglichen Diagramm der Zellulose ist nichts mehr sichtbar auf der

Platte[1]), obwohl der Durchstosspunkt des primären Röntgenstrahlbündels stark solarisiert ist, so dass eine Expositionsdauer vorliegen muss, die sonst intensiv geschwärzte Interferenzstreifen gegeben hätte. Fig. 6 zeigt ein solches Diagramm in Jodkalium.

Wäscht man das Jodkalium aus, so zeigt die Ramie nach dem Auswaschen ein unverändertes Zellulosediagramm, auch zahlenmässig. Der Streifen (020)β[2]) auf dem Äquator ist schwach geblieben gegenüber dem Streifen (020), so dass das Diagramm — wie bei den vorigen Salzen — nicht mit dem der in Natronlauge merzerisierten Zellulose übereinstimmt, sondern mit der unveränderten.

Unvorbehandelt (trocken)		Ausgewaschen (feucht)	
Abstand symmetrisch gelegener Äquatorialinterferenzen	Abstand der Schichtlinien	Abstand symmetrisch gelegener Äquatorialinterferenzen	Abstand der Schichtlinien
24·9	30·0	25·0	30·0
28·4	30·0	28·5	30·0
35·0		35·3	
40·1		**40·2**	

Es ist schwierig, das Diagramm der radialen Streifung zu deuten. Wir wissen nämlich nicht, ob sie durch die charakteristische monochromatische Strahlung entsteht ($\lambda = 1{\cdot}54$ Å. E.) oder dem beigemischten kontinuierlichen Röntgenlicht entstammt. G. Aminoff[3]) und W. Friedrich haben einmal bemerkt, dass eine solche Streifung entstehen kann als Röntgeninterferenzen eines Körpers, der aus zahlreichen nahezu, aber nicht ganz parallelen Kriställchen aufgebaut ist; ist Jodkalium in dieser Art zwischen den Einzelfasern auskristallisiert und gibt dieses die streifenförmigen Interferenzen[4])? Oder stammen sie von der Zellulose her? Jedenfalls verschwinden dieselben beim Auswaschen des

[1]) Auch nicht nach intensiver Verstärkung in Uranverstärker; das Negativ zeigt sehr wenig Schleier. Bei der gleichen Bestrahlung hätte ein solches Ramiebündel (unvorbehandelt) intensiv geschwärzte Zellulosestreifen gegeben; nach dem Auswaschen tut das gleiche Bündel es wiederum.

[2]) Diese Interferenz, welche von M. Polanyi als (200) indiziert wurde, erfährt bei gewissen Behandlungen (siehe S. 398) bedeutende Veränderungen ihrer Intensität; d. h. es tritt eine neue von der α-Linie stammende Interferenz an Stelle der (020) β-Linie auf.

[3]) Zitiert von Faxén, Zeitschr. f. Physik **17**, 277 (1923), sowie W. Friedrich, Physik. Zeitschr. **14**, 1082 (1913).

[4]) Es müssten dann die *KJ*-Kriställchen eine ziemliche Grösse haben, da sonst ein Interferenzeffekt des kontinuierlichen Spektrums nicht zu erwarten wäre.

Salzes. Sehr bemerkenswert ist das gänzliche Verschwinden des Zellulosespektrums. Entweder hat sich die Zellulose in eine Substanz mit amorphen Mizellen umgewandelt, oder das hochatomige Jod der konzentrierten Lösung schwächt durch Absorption die Interferenzen so sehr, dass sie nicht mehr auf der Platte sichtbar werden. Nähere Untersuchungen, welche im Gange sind, werden lehren, welche dieser beiden Erklärungen die richtige ist.

Eine irgendwie bedeutende Umordnung der Kristallite tritt jedenfalls bei dieser starken Quellung nicht auf. Denn von einer solchen wäre nach dem Auswaschen sicher etwas bemerkbar geblieben. Die Interferenzflecken des Faserdiagramms wären teilweise zu Debye-Scherrer-Kreisen „verschmiert" geworden. Aber nichts Ähnliches war auf der Platte nachzuweisen.

d) Jodkaliumjodquecksilber (sogenannte Thouletsche Lösung).

Die gebrauchte Flüssigkeit wurde erhalten durch Auflösen von HgJ_2 in einer konzentrierten KJ-Lösung nach der Vorschrift Thoulets (Dichte 1·80). Das Diagramm verschwand bei der Aufnahme in der Lösung fast ganz.

Das ausgewaschene Präparat zeigte wiederum ein gänzlich unverändertes Zellulosediagramm.

5. Die Quellung in Lösungen starker Säuren.

Bekanntlich geben starke Säuren in geeigneten Konzentrationen gleich starke Quellungen wie die genannten konzentrierten Salzlösungen; diese Quellungen gehen aber nach kurzer Zeit weiter, so dass die Zellulose sich löst. Deshalb dauern die Einwirkungen bei der technischen Anwendung (zur Erzielung von Effekten, die der Merzerisierung in Natronlaugen ähnlich sind) immer nur einige Minuten. Für Schwefelsäure gebraucht man dann Konzentrationen von etwa 63%, für Salpetersäure von ungefähr 43° Bé[1]). Längere Einwirkung der so konzentrierten Säuren löst — wie gesagt — in kurzer Zeit die Fasern auf. Deswegen ist es nicht möglich, die Fasern röntgenographisch zu untersuchen, wenn sie in starken Säuren gequollen sind; denn die notwendige Beleuchtung dauert wenigstens einige Stunden. Zwar bleiben die Fasern in verdünnten Säuren ungelöst, aber in diesen quellen sie nicht so stark auf wie es für eine nachbleibende Merzerisationswirkung erforderlich ist. Und es wird dann diese Quellung meistens nicht bedeutend stärker sein als eine Quellung in reinem Wasser (also viel weniger interessant sein als die starken Quellungen).

[1]) G. Schwalbe, loc. cit., S. 206 ff.

Deshalb haben wir hier nur die wieder ausgewaschene Ramie nach kurzer Quellung in der oben genannten Säure untersucht. Es ergeben sich für die ausgewaschenen Fasern unveränderte Werte. Eine Verstärkung des äquatorialen Streifens (020) β gegenüber dem Streifen (020) α, wie es einer in *NaOH* merzerisierten Zellulose entspricht, war bei Schwefelsäure sicher nicht vorhanden, bei Salpetersäure schwach, aber doch sicher nachweisbar[1]). Eine leichte Verschmierung der Streifen war bei Salpetersäure angedeutet durch Verlängerung der Kreissegmente aller Interferenzen, bei Schwefelsäure hatten die Kreissegmente, welche die Äquatorialstreifen (020) einnehmen, deutlich einen grösseren Winkel als bei unveränderter Ramie (während die anderen schlecht feststellbar waren); es ist eben bei den stark veränderten Fasern schwierig, die Fasern des Bündels genau parallel zu ordnen. Alle beobachteten Änderungen des Diagramms sind also unsichere, aber vielleicht besteht eine leichte Störung der Parallelität der Mizellen.

Für die Zahlenwerte fanden wir:

Salpetersäure (43° Bé).

Trocken		Ausgewaschen (feucht)	
Abstand symmetrisch gelegener Äquatorialinterferenzen	Abstand der Schichtlinien	Abstand symmetrisch gelegener Äquatorialinterferenzen	Abstand der Schichtlinien
24·9	30·0	24·5	30·0
28·4	30·0	28·1	30·0
35·0		35·0	
40·1		**40·0**	

Schwefelsäure (63%).

Abstand der Äquatorialinterferenzen	
Trocken	Ausgewaschen (feucht)
40·1	**40·1**

Die Fig. 7 und 8 der Tafel II zeigen die bei diesen Versuchen erhaltenen Bilder; hier ist von Verschmierung viel weniger zu sehen, was vielleicht mit der genaueren Parallelisierung der Fasern zusammenhängt.

[1]) Der Nachweis gelang mittels gefilterter *Cu*-Strahlung; die nicht vorbehandelte Ramie zeigte keine Interferenz an der Stelle (020) β; die mit HNO_3 behandelte eine schwache aber sicher feststellbare Schwärzung (vgl. die Fig. 8 der Tafel II).

6. Die Quellung in Lösungen starker Basen.

Die grosse technische Bedeutung, welche die Quellung in Natronlauge für die Veredelung der Zellulosefasern, als sogenannte Merzerisation, gewonnen hat, führte zu vielen Untersuchungen über diese Quellung und ihre Reversibilität[1]). Bekanntlich hat John Mercer 1844 entdeckt, dass Baumwollfasern in konzentrierten Natronlaugen stark aufquellen (wobei sie sich bedeutend verkürzen), und dass die ausgewaschene entquollene Faser dauernd gewisse technisch wertvolle Eigenschaften behält: grössere Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe und stärkere Kohäsion im Garn. Überdies bleibt die Faser um $^1/_4$ bis $^1/_5$ ihrer Länge verkürzt. Auch haben solche Fasern grössere Aufnahmefähigkeit für Wasser bekommen. Mercer glaubte, dass sich in der Ätznatronlösung eine Verbindung

$$C_{12}H_{20}O_{10} \cdot Na_2O$$

bilde, die durch das Wasser in gewässerte Zellulose

$$C_{12}H_{20}O_{10} \cdot H_2O$$

verwandelt würde. Spätere Versuche von Ost und anderen haben jedoch gezeigt, dass eine Zunahme des chemisch gebundenen Wassers in der Zellulose nicht nachweisbar ist, so dass die Mercersche Formel für die gewässerte Zellulose keine experimentelle Bestätigung gefunden hat. Natronlauge von 25° bis 30° Bé, also von $18^1/_2$ bis $23^1/_2$ Gewichtsprozent $NaOH$-Gehalt[2]) wirken bei 15° C. am günstigsten; bei höherer Temperatur braucht man stärkere Laugen, bei niederen Temperaturen genügen bedeutend schwächere Lösungen um den gleichen Effekt hervorzurufen, eine sehr auffällige, aber oft bestätigte Tatsache.

A. Lowe (1890) sowie Thomas und Prevost (1895) haben dann in ihren Patenten gezeigt[3]), dass, wenn die Merzerisieruug in gespanntem Zustande der Fasern ausgeführt wird, oder wenn dieselben nach dem Auswaschen aber vor dem Trocknen gedehnt wurden, die Faser einen eigentümlichen Glanz bekommt (welcher technisch besonders wertvoll ist). Über die Ursache dieses Glanzes weiss man nur sehr wenig, vermutet aber, dass die — mikroskopisch nachweisbare — Glattheit der Oberfläche der gedehnten Faser dabei eine Rolle spielt.

Schon Mercer hat angegeben, dass konzentrierte Chlorzinklösungen und Schwefelsäure geeigneter Konzentration ganz ähnliche Wirkungen

---

[1]) Siehe G. Schwalbe, loc. cit., S. 164 ff., sowie Paul Gardner, Merzerisation und Appretur, II. Aufl., Julius Springer, Berlin 1912.

[2]) D. h. 100 Teile Lösung enthalten x Teile $NaOH$.

[3]) Sieh z. B. P. Gardner, loc. cit., S. 14—34.

wie Natronlauge hervorbringen; dieselben sind daher nicht für die Einwirkung der Natronlauge charakteristisch, sondern für den Übergang in Hydratzellulose. Aber für die Mercer noch nicht bekannte, oben erwähnte Erhöhung des Glanzes hat man festgestellt, dass bei Anwendung von Salzlösungen nie richtiger Hochglanz auftritt.

Die Minimumkonzentration, bei der ein deutlicher Merzerationseffekt eintritt — gemessen an der Verkürzung der Baumwollfasern, bzw. Garne — liegt bei 18° nach P. Gardner zwischen 10° und 15° Bé, also zwischen $6^1/_2$ und 10 % *NaOH*-Gehalt der Lösung[1]); nach Hübner und Pope[2]) ziemlich genau bei 13° Bé ($8^1/_2$ %), da bei dieser Konzentration die Schrumpfung plötzlich zunehme. Diese Grenze scheint wenig (oder nicht) von der Temperatur abzuhängen; denn nach P. Gardner liegt sie sowohl bei 2° wie bei 80° C. zwischen $6^1/_2$ und 10 % *NaOH*[3]).

Es ist zu beachten, dass alle diese Zahlen für Baumwollfasern erhalten worden sind. Endlich hat sich aus den Versuchen von E. Knecht[4]) u. a. ergeben, dass die Änderungen bei der Merzerisierung (speziell die Farbstoffaufnahme und die Wasseraufnahme) weniger stark ausfallen, wenn die Fasern während des Prozesses gespannt wurden.

Über die Frage, ob die Natronlauge chemisch auf die Zellulose einwirke, ist bekanntlich viel gearbeitet worden, ohne dass völlige Klarheit erreicht worden ist. Gladstone erhielt durch Auswaschen der in Natronlauge gequollenen Zellulose mit absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur — bis im Alkohol kein Alkali mit Phenolphthalein mehr nachweisbar ist — eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10} . NaOH$.

Vieweg[5]) bestimmte die Verteilung von Natriumhydroxyd zwischen Lösung und Zellulose, wenn annäherndes Gleichgewicht eingetreten war. Die Kurve, welche die aufgenommene Menge *NaOH* auf 1 g Zellulose angibt als Funktion der Konzentration der Lauge, zeigt einen scharfen Knickpunkt eben bei derjenigen Konzentration der Lauge, bei der 1 *NaOH* auf 1 $C_{12}H_{20}O_{10}$ aufgenommen worden ist; und dann weiter ein fast horizontales Kurvenstück. Eben eine solche Kurve wäre zu erwarten, wenn sich eine (ziemlich stark dissoziierende) Na-

[1]) P. Gardner, loc. cit., S. 88.
[2]) Chem. Zentralbl. **1904**, II, S. 1625.
[3]) P. Gardner, loc. cit., S. 88.
[4]) Soc. dyers and col. 1908, S. 68—71; Letnes, Färberzeitung 1908, S. 276.
[5]) Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 3876 (1907); **41**, 3269 (1908).

triumzelluloseverbindung bildet. Diesem Ergebnisse wurde zwar später widersprochen, aber sie sind kürzlich von Vieweg[1]) und von Heuser[2]) bestätigt worden. Heuser untersuchte auch *LiOH* und *KOH* und fand Kurven ähnlicher Form; und zwar liegt das horizontale Stück bei äquimolekularen Mengen adsorbierter *LiOH*, *NaOH* und *KOH*.

Auch Karrer[3]) hat ähnliche Ergebnisse bekommen; von einer bestimmten Laugenkonzentration an bleibt das Verhältnis von *NaOH* und Zellulose konstant. Baumwolle, die 1 bis 20 Stunden in 30% Natronlauge aufbewahrt, hierauf mit Alkohol gut ausgewaschen und bei 100° in vakuo getrohknet worden war, hatte immer die gleiche Zusammensetzung, die mit der Formel $C_{12}O_{20}O_{10} . NaOH$ gut übereinstimmte.

Wir haben diese bekannten Tatsachen vorangeschickt, weil sie für die Röntgenuntersuchung wichtige Fragen oder Vergleichspunkte ergeben.

a) Natriumhydroxyd.

Zuerst wurden Ramiefasern in parallelem Bündel aufgenommen in 27% *NaOH*, nach 24stündigem Verweilen in dem Quellungsmittel. Es ergab sich ein überraschendes Diagramm (vgl. Fig. 9, Tafel III, wo eine in 16% *NaOH* gequollene Ramie wiedergegeben ist). Das Spektrum der Zellulose ist vollkommen verschwunden; statt dessen sind zwei neue, starke Äquatorialstreifen aufgetreten, die ungefähr an dem Ort sich befinden, wo in der unveränderten Zellulose die schwachen Interferenzstreifen (020)β liegen. Von weiteren Äquatorialstreifen ist nichts zu sehen, ebensowenig von Schichtlinien (Hyperbeln), was aus Fig. 12, Tafel IV hervorgeht. Dagegen findet man eine breite, ringförmige Interferenz, die wie eine Interferenz von Flüssigkeit aussieht. Die Frage erhebt sich, ob es nicht der amorphe Ring des Wassers (bzw. der wässerigen Natronlaugelösung) ist, das kapillar zwischen den Fasern liegt[4]). Beim Abstand 47·5 mm ergab die Vermessung:

Distanz der beiden Äquatorialstreifen		Diameter der Ringe	
erste Aufnahme	zweite Aufnahme	erste Aufnahme	zweite Aufnahme
34·0	**33·9**	53·9	54·2

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie.
[3]) Zellulosechemie **2**, 125 (1921).
[4]) Auf diese Frage wird später zurückgekommen werden.

Aufnahmen in 16% *NaOH* ergaben ein ähnliches Bild (vgl. Fig. 9, Tafel III). In 37% *NaOH* lag am Orte der äquatorialen Interferenz ein Kreis, zu dem sich offenbar die beiden äquatorialen Interferenzen verschmiert hatten. Eine Aufnahme bei kleinerem Abstand und sehr langer Beleuchtung ergab bei 27% *NaOH* drei Ringe (Diameter 46·3, 56·5 und 73·5 bei 36·0 mm Abstand) um die äquatorialen Interferenzen herum, die hier bei 27·2 mm Abstand lagen.

In verdünnten, z. B. 4%igen *NaOH*-Lösungen, wird dagegen ein vollkommen unverändertes Zellulose-Diagramm erhalten. Es muss daher eine Grenze geben, wo der eine Zustand in den anderen übergeht. Es schien uns wichtig, zu untersuchen, wo diese Grenze liegt und wie der Übergang geschieht. Wir fanden, dass — bei 17° bis 18° C. — eine 8%ige Natronlauge ein noch durchaus unverändertes Diagramm ergibt, eine 12%ige ein Diagramm, das durchaus mit denen von 17, 27 oder 37% *NaOH* übereinstimmt (nur ist die Distanz der neuen Streifen nicht genau die gleiche). In 10%iger Lauge waren beide Systeme von Äquatorialstreifen sichtbar sowohl die der unveränderten Zellulose [freilich nur die stärksten (020)], wie die des neuen Diagramms. Beide Streifen waren ungefähr gleich intensiv. Bei anderen Laugekonzentrationen, welche von 10 nur wenig (± 1%) abweichen, kann sich das Intensitätsverhältnis auch noch verschieben, so dass der neue Streifen der intensivere wird.

Wir lassen die Zahlen der ausgemessenen Negative folgen (Abstand 47·5 mm):

	Distanz der Äquatorialstreifen	Diameter der Ringe
8%	40·3	—
10%	35·5 und 40·5	± 54
12%	35·5	± 54

Die Vergleichung dieser Tabelle mit der vorigen zeigt, dass die neuen Streifen in 27% *NaOH* kleineren Abstand haben als bei 12%[1]).

Wir sehen also, dass das Diagramm der Zellulose bei der Quellung in 12%igen oder stärkeren Natronlaugen verschwindet und in ein anderes Diagramm übergeht. Und zwar ist der Übergang nicht kontinuierlich (indem etwa der Streifen sich graduell verschieben würde), sondern zwischen 8% und 10% treten beide Streifen nebeneinander

[1]) Siehe Anmerkung 2, S. 399.

auf. Es ist interessant, diese Tatsachen in Parallele zu setzen mit Hübner und Popes[1]) mikroskopischen Beobachtungen über die Quellung der Zellulose. Sie untersuchten Baumwollfasern und fanden, dass in *NaOH*-Lösungen bis $6^1/_2$ % keine stärkere Quellung nachweisbar war als in reinem Wasser; bei $7^1/_2$ % bis 8 % ist eine Spur Aufrollung nachweisbar; bei $8^1/_2$ % ist die Aufrollung plötzlich sehr deutlich; bei 12 % ist sie noch stärker und schneller[2]). Das Übereinstimmen der Zahlen ist bemerkenswert; später werden eigene Beobachtungen über den Quellungsgrad der untersuchten Ramie mitgeteilt werden.

Wie steht es nun mit der Reversibilität dieser Quellungen, also mit dem Diagramm der ausgewaschenen Ramie? Wie zu erwarten war, fanden wir bis 8 % *NaOH* nicht die geringste Änderung. Bei 10 % war der neue Streifen deutlich sichtbar geblieben, aber schwächer als die Interferenz (020) α der unveränderten Zellulose. Hingegen bemerkten wir, dass bei der Aufnahme in der Natronlauge beide Streifen ungefähr gleich intensiv waren. Es erweckt also den Eindruck, als ob die Änderung ganz oder zum grössten Teil beim Auswaschen zurückgeht; nach wochenlanger Einwirkung der Lauge kann auch der neue Streifen der stärkere bleiben.

Bei Natronlauge von 12 % sind im ausgewaschenen Diagramm beide Streifen gleich intensiv; ebenso bei den höheren Konzentrationen (Fig. 14, Tafel IV und Fig. 15, Tafel V). Da aber auch hier der Streifen (020) zurückkommt, scheint der Prozess teilweise, aber nur teilweise, reversibel zu sein. Jedenfalls erscheint es wahrscheinlich, dass der intensive Streifen, der ungefähr an der Stelle der Interferenz (020) β auftritt, ein Überbleibsel des Diagramms ist, das die in Natronlauge gequollene Zellulose zeigt[3]).

Von einer Verschmierung des Faserdiagramms zu Debye-Scherrer-Kreisen ist bei 12 % *NaOH* in den ausgewaschenen Diagrammen nichts zu merken. Aber bei in 27 % *NaOH* merzerisierter und ausgewaschener Ramie tritt eine starke Verschmierung zu Kreisen

[1]) Chem. Zentralbl. **1904**, II, 1625.

[2]) Freilich ist zu bemerken, dass Hübner und Pope ihre Beobachtungen an Baumwolle, wir an Ramie angestellt haben. Es wird untersucht werden müssen, ob die Grenzen bei der die Änderung des Zellulosediagramms auftritt, bei allen Zellulosearten dieselben sind oder verschieden; ohne besondere Untersuchungen ist das nicht als selbstverständlich zu betrachten.

[3]) Da der hier diskutierte Interferenzpunkt ziemlich genau an der Stelle erscheint, an welcher (020) β liegt, musste seine Untersuchung stets mit gefilterter *Cu*-Strahlung vorgenommen werden, was durch die Aufnahmen der zweiten Serie geschah.

auf[1]); auch 15% ige Lauge ergibt diesen Effekt, wenn sie lange Zeit (etwa eine Woche) einwirkt. Hier ist also die Parallelordnung der Kristallite weitgehend gestört worden[2]).

Es ist besonders auffallend, dass während die stärkste, bis an die Grenze der Auflösung gehende Quellung in Salzlösungen oder in starken Säuren die Parallelordnung der Kristallite nicht merklich stört, eine Quellung in 27% bzw. sogar in 15% *NaOH* dieselben in grösste Unordnung bringt. Liegt das daran, dass diese letzte Quellung eine grössere ist? Oder hängt es mit einer Umsetzung der Kristallite in die einer anderen Substanz und Rückverwandlung beim Auswaschen zusammen? Oder endlich, gibt es zwischen den Kristalliten der Zellulose eine Kittsubstanz, die von Natronlauge stärker gelöst oder angegriffen wird als von den anderen Reagentien? Nähere Untersuchungen müssen das lehren. Wir wollen hier nur auf den auffälligen Kontrast von Natronlauge einerseits, von Salzen und Säuren andererseits hinweisen.

Endlich haben wir untersucht, ob Spannung während des Merzerisierens Einfluss auf die Diagramme hat. Bei genügend starker Spannung bleibt in 27% *NaOH* bei Zimmertemperatur die Veränderung des Diagramms in das mit kreisbogenförmigen Interferenzen fast völlig aus[3]). Und bei — 9° C. fanden wir, dass bei starker Spannung in 15% *NaOH* die Änderung des Diagramms nur ein wenig auftritt oder nicht; ohne Spannung verschmiert sich alles zu Kreisen, und der Kreis (020)β ist jetzt viel stärker als der Kreis (020)α[4]) (Fig. 16 und 17, Tafel V).

Endlich untersuchten wir schiefe Aufnahmen, bei denen zwar die Platte senkrecht zum Röntgenstrahl steht, das Faserbündel aber einen Winkel von $72^1/_2°$ mit demselben bildet. In solchen Diagrammen treten bei unveränderter Zellulose Schichtlinien auf, und auf der vierten

---

[1]) Vgl. dazu R. O. Herzog und G. Londberg, Berl. Ber. 57, 329 (1924).

[2]) Auch verschieben sich bei solcher, in starken Laugen gequollener und dann ausgewaschener Ramie, alle Zelluloseinterferenzen. Das ganze Gitter erscheint etwas vergrössert; bei der oben erwähnten — in 27% *NaOH* gequollenen — Ramie betrug die Verschiebung des (020)α-Streifens etwa 1 mm, was einer Gittervergrösserung von etwa 2·5% entspricht. Diese Gitteränderung läuft parallel der Konzentration der verwendeten Lauge, eine Tatsache, welche wohl besonderes Interesse verdient.

[3]) Siehe auch R. O. Herzog und Londberg, Ber. d. d. chem. Ges. 57, 329 (1924).

[4]) Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass man beim Vergleich dieser Intensitäten zu bedenken hat, dass die Reflexion der K_β-Linie an (020) mit der der K_α-Linie an 200) (nach Polanyi indiziert) zusammenfällt und das Verhältnis der Intensitäten ohne Verwendung eines *Ni*-Filters daher einen bestimmten Wert gar nicht überschreiten kann.

Schichtlinie ein besonders intensiver Punkt. Hier waren sowohl Schichtlinien wie auch der intensive Punkt verschwunden (Fig. 12, Tafel IV).

b) Kaliumhydroxyd.

Nach dieser ausführlichen Beschreibung der Versuche mit Natriumhydroxyd wollen wir nur kurz unsere Erfahrungen mit Kaliumhydroxyd erwähnen. In einer Lösung von 21% aufgenommen, zeigte Ramie ein durchaus unverändertes Diagramm. In einer Lösung von 24% trat ein Diagramm auf, das mit dem der Diagramme in konzentrierten Natronlaugen durchaus übereinstimmt; die alten Interferenzen sind verschwunden, die neuen liegen bei *KOH* und bei *NaOH* genau am gleichen Ort (Distanz der symmetrischen Äquatorialstreifen 35·5 mm). Die Diagramme sind schwächer, wohl wegen der Absorption durch das schwerere *K*-Atom. Nach Auswaschen zeigte die erstgenannte Ramie ein unverändertes Zellulosediagramm, die zweite ein typisches Diagramm der merzerisierten Zellulose, die sich in nichts von dem der mit *NaOH* erhaltenen Substanz unterscheidet. Ein Diagramm, das die alten und die neuen Streifen zeigt, wurde erhalten bei der Aufnahme in 12% *KOH*.

Um Raum zu sparen unterlassen wir es, auch hier die Zahlen mitzuteilen.

c) Lithiumhydroxyd.

Wegen der niedrigen Atomnummer des Lithiums gibt die in diesem Hydroxyd gequollene Zellulose sehr kräftige Diagramme. Fig. 10 und 11, Tafel III zeigen Diagramme einer Ramie, die in einer 10%igen bzw. 5%igen Lösung von *LiOH* aufgenommen wurden. Die Kreise rühren von etwas zwischen den Fasern auskristallisiertem Salz her, denn sie fallen zusammen mit denen des pulverisierten Salzes bei Aufnahme in der gleichen Kamera beim gleichen Abstand. Auffällig ist, dass diese Kreise in der Richtung der Faserachse weniger intensiv sind als in der Richtung des Äquators: die Kristalle sind durch die Raumbeschränkung zwischen den Fasern einigermassen orientiert (aber nur einigermassen). Auch hier verschwindet das Diagramm der Zellulose und es treten neue symmetrische Äquatorialstreifen auf, die bei der ersten Versuchsreihe eine Distanz von 35·5 mm zeigen, also mit denen bei Natronlauge und Kalilauge zusammenfallen. Die ausgewaschenen Fasern zeigten wiederum ein Diagramm, das von dem der in *NaOH* merzerisierten Zellulose nicht zu unterscheiden ist. Eine in 5 oder 6% *LiOH* aufgenommene Ramie zeigte keine Änderung des Zellulosedia-

gramms; ebenso die ausgewaschene Substanz. Doppelte Äquatorialstreifen fanden wir in einer 9%igen *LiOH*-Lösung.

Wir stellen die mitgeteilten Tatsachen noch einmal kurz zusammen:

1. Bis zu einer gewissen Konzentration (4—8%) ändert das Alkali am Diagramm der Zellulose gar nichts (bis auf kleine Andeutungen von Verschmierung).

2. In stärkeren Laugen verschwindet das Zellulosediagramm; an seine Stelle treten einzelne isolierte Streifen, die bei *LiOH*, *NaOH* und *KOH* genau — oder fast genau — an derselben Stelle liegen.

3. Nach dem Auswaschen kehrt das Zellulosediagramm ein wenig verändert (verkleinert) wieder; die neuen Streifen bleiben unverändert oder fast unverändert.

4. Wird ohne Spannung merzerisiert, so tritt bei starken Laugen oder langer Einwirkung Verschmierung der Interferenzen zu Debye-Scherrer-Kreisen auf.

Es erscheint uns nicht leicht, aus diesen Feststellungen ein einheitliches Bild der Vorgänge bei der Merzerisation zu gewinnen.

Wir wollen daher hier nur versuchen, durch eine kurze Diskussion des Tatsachenmaterials diejenigen Hypothesen hervorzuheben, welche am meisten Wahrscheinlichkeit für sich haben.

a) Das Verschwinden des Zellulosediagramms und das Auftreten neuer Interferenzen bei den Aufnahmen in den Laugen, weist[1]) auf eine chemische Änderung der das Gitter bildenden Substanz hin.

Diese kann durch Anlagerung des Alkalihydroxyds in eine schon von Mercer und Gladstone vermutete Alkalihydroxydzelluloseverbindung übergeführt werden, deren Diagramm die neuen Streifen darstellen[2]). Dass dieselben bei *LiOH*, *NaOH* und *KOH* an der gleichen Stelle liegen, ist sehr auffällig, spricht aber nicht notwendigerweise gegen diese Annahme, da die Alkalisalze hochmolekularer organischer Verbindungen häufig sehr ähnlich kristallisieren. Beim Auswaschen des Alkalis wird die Alkalihydroxydzelluloseverbindung grösstenteils zersetzt; dabei bildet sich nicht genau die ursprüngliche Substanz wieder, sondern eine ihr offenbar nahe verwandte, da das entstehende Diagramm dem ursprünglichen ähnlich ist, mit ihm aber nicht übereinstimmt. Die chemische Änderung der Ausgangssubstanz kann aber auch in einer blossen Umlagerung — ohne Anlagerung von *MeOH* — bestehen, was bereits R. O. Herzog und W. Jancke[3]) betont haben; beim Auswaschen der Lauge geht die Umlagerung zurück, aber nicht genau zur Ausgangssubstanz, sondern zu einer ihr nahe verwandten. Sehr bemerkenswert ist, dass auch die nicht in die quadratische Form des Zellulosegitters passenden Interferenzen in *MeOH* verschwinden und nach dem Auswaschen zurückkommen.

---

[1]) Wenn man nicht Polymorphie annehmen will.

[2]) Auffällig ist dabei allerdings, dass das Diagramm der entstehenden Substanz nur so wenig Interferenzen zeigt.

[3]) R. O. Herzog und W. Jancke, Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 392, Anm. 20 (1924).

b) Beim Auswaschen der Lauge wird die entstandene chemische Verbindung zersetzt; es bildet sich eine der Ausgangssubstanz ähnliche — mit ihr aber nicht identische — Substanz zurück, deren Kristalliten eine fast ebenso weitgehende Orientierung zeigen, wie die der ursprünglichen Zellulose, wenn unter Spannung gearbeitet wird.

c) Endlich ist es möglich, dass die ausgewaschene Zellulose ein Gemisch zweier nahe verwandter Substanzen darstellt; eine, welche eine etwas veränderte ursprüngliche Zellulose ist und eine, welche mit der unter a) genannten übereinstimmt. Nach Einwirkung starker Laugen scheinen beide Substanzen meistens in gleicher Menge zu bestehen.

7. Die Quellung in Kupferoxydammoniaklösungen.

Bei der Anwendung dieses Quellungsmittels werden die Untersuchungen durch den Umstand erschwert, dass in schwachen Lösungen (mit weniger als 1 % *Cu* in Ammoniak vom spez. Gew. 0·910) keine besonders starke Quellungen auftreten; während konzentriertere Lösungen, z. B. mit 2 % *Cu*, zwar sehr stark quellen machen, aber zu gleicher Zeit schnell lösen. In Lösungen von ½ bis 1 % *Cu* treten keine Änderungen des Spektrums auf, und auch nach Auswaschen der Lösung hat sich nichts geändert. Lässt man in starken Lösungen kurze Zeit quellen, weiss man in Lösung gehen zu vermeiden und wäscht man dann aus, so ist genau dieselbe Veränderung aufgetreten, die nach der Quellung in Alkalihydroxyden zurückbleibt. Auch hier ist das Auftreten des neuen Streifens an eine bestimmte Minderkonzentration der Lauge geknüpft.

Das Spektrum der Ramie in konzentriertem Kupferoxydammoniak aufzunehmen, ist uns unter den folgenden Kautelen gelungen:

Die *Cu*-Konzentration betrug etwa 2 %, während etwas weniger als die zur Lösung notwendige Menge (NH_3) angewendet wurde. Nicht vorbehandelte Ramie wurde in dieser Lösung unter schwacher Spannung getränkt und dann in der Katzschen Kamera durchleuchtet. Die Vermessung des Bildes ergab:

Ramie in Kupferoxydammoniak

24·7
28·3
35·0
40·1

also ein völlig unverändertes Zellulosediagramm. Das Intensitätsverhältnis der Punkte 35·0 und 40·1 entsprach mehr dem der merzerisierten Ramie als der normalen.

Es gelang uns weiter, nach Auswaschen der mit starken Lösungen behandelten Präparate Diagramme zu erhalten, welche eine ähnliche Verstärkung des Streifens (020)β aufweisen wie die mit starken Hydroxyden behandelten Fasern; auch hier lässt sich nach genügend starken Quellungen eine Vergrösserung des Zellulosegitters nachweisen.

8. Die beobachteten irreversiblen Änderungen des Zellulosediagramms.

Fassen wir nochmals die Tatsachen zusammen, die wir im Laufe dieser Abhandlung über die Irreversibilität der Quellungen mitgeteilt haben, so sehen wir, dass bis jetzt eine irreversible Änderung in den folgenden Fällen beobachtet wurde:

a) Nach Quellung in genügend starker Lauge (*NaOH*, *KOH*, *LiOH*).

b) Nach Quellung in Schweizers Reagens.

c) In viel schwächerem Grade nach Quellung in konz. HNO_3. Dagegen konnte bis jetzt eine Änderung nach Quellung in H_2SO_4 und konz. Salzlösungen nicht gefunden werden.

In den Fällen a) und b) gibt es ein Übergangsgebiet der Konzentration, in dem der neue Streifen sich bemerkbar macht; seine Intensität steigt mit steigender Konzentration und bei kurzer Einwirkung (Quellungszeit); bei längerer Einwirkung stellt sich ein (wenigstens vorläufiger) Endzustand ein, wo beide Streifen nebeneinander bestehen.

Wir haben noch untersucht, ob ausser der Intensität auch die Lage des Streifens von der Konzentration des Alkalis abhängig ist. Die Genauigkeit unserer Messungen reichte nicht hin, bei schwachen Konzentrationen (bis 16% *NaOH*) eine derartige Abhängigkeit festzustellen; bei starken Laugen (von 27% an) jedoch konnten wir eine leichte Verschiebung dieser Streifen gegenüber den mit weniger starken Laugen erhaltenen feststellen.

Zusammenfassung.

1. Die Quellungen der Zellulose (Ramie) in konzentrierten Lösungen von Salzen, Säuren und Basen, welche viel intensivere Grade aufweist als die Quellung in reinem Wasser, wurde röntgenspektrographisch studiert.

2. Bei der Quellung in Salzlösungen ändert sich das Gitter nicht. Wenn die Interferenzen Kristallinterferenzen sind und wenn die röntgenographische Identitätsperiode nicht kleiner ist als die Grösse des Zellulosemoleküls, können auch diese Quellungen wohl nicht anders als intermizellar aufgefasst werden. Eine Störung der Parallelordnung der Kristallite haben wir hier nicht beobachtet.

3. Die Quellung in Säuren lässt sich nur teilweise studieren, da in stärkeren Säuren die Zellulose sich bald auflöst.

4. Wichtige Ergebnisse gab das Studium der Quellung in konzentrierten Lösungen von Basen (Alkalihydroxyden). In genügend konzentrierten Lösungen verschwindet das Diagramm der Zellulose und das Diagramm einer neuen Substanz scheint aufzutreten, dessen Kristallite auch der Faserachse parallel liegen. Diese Streifen sind bei Quellung in Natrium-, Kalium- und Lithiumhydroxyd die gleichen. In gewissen mittleren Konzentrationen bestehen beide Diagramme nebeneinander, auch wenn Endzustände vorliegen. Nach Auswaschen der Lösung bleiben die neuen Äquatorialstreifen bestehen, aber die alten kommen zurück, so dass dann beide nebeneinander bestehen: das Diagramm der merzerisierten Zellulose. Wie die auftretenden amorphen Ringe zu erklären sind, blieb noch unentschieden. Es wurde versucht, die beobachteten Tatsachen durch die Umlagerung der Zellulose in eine andere chemische Verbindung (isomere oder verwandte Verbindung) zu erklären.

5. Es wurde die Quellung in Kupferoxydammoniaklösungen untersucht; nach Auswaschen dieses Reagens tritt ein ähnlicher Streifen auf wie bei Alkalilaugen.

6. Es wurde also in zwei Fällen, nachdem eine starke Quellung rückgängig gemacht war, eine Verschmierung des Faserdiagramms zu Debye-Scherrer-Kreisen nachgewiesen (nämlich nach Quellung in starken Alkalihydroxyden und nach Quellung in starkem Kupferoxydammoniak). In beiden Fällen war also die Parallelordnung der Kristallite hochgradig gestört worden.

7. Bei Einwirkung von Alkalilaugen oder von Kupferoxydammoniak in konzentrierter Form tritt eine Vergrösserung des Zellulosegitters ein, welche bis zu 4% betragen kann.

Berlin-Dahlem und Kopenhagen, Mai 1924.

Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssigen Phasen. I.

Von

Serg. Wosnessensky.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 2. 25.)

Bekanntlich bietet die Frage über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssigen Phasen ein besonderes Interesse für die Physiologie, und steht in naher Beziehung zu den Theorien der Oberflächenerscheinungen, der wahren und kolloidalen Lösungen, daher hat sie in der letzten Zeit viele ausserordentlich interessante und ausführliche Untersuchungen hervorgerufen[1]).

Die Methoden solcher Untersuchungen laufen auf die Bestimmung der elektromotorischen Kraft (EMK) der Ketten hinaus, welche aus zwei oder mehreren nichtmischbaren flüssigen Phasen zusammengesetzt sind, zwischen welchen verschiedene Elektrolyte bis zum Gleichgewicht verteilt sind.

Im einfachsten Falle kann man sich eine Kette vorstellen, welche aus zwei Paar Phasen besteht; in jedem Paar ist ein und derselbe Elektrolyt bis zum Gleichgewicht, jedoch mit verschiedenen Konzen-

[1]) Beutner, Die Entstehung elektrischer Ströme im lebenden Gewebe, Stuttgart 1920; L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1922; Freundlich und Gyemant, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 182 (1922); Beutner, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 472 (1923); Gyemant, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 475 (1923); Michaelis und Fujita, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 166 (1924); Abel, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 587 (1924); Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 656 (1924); Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. **25**, 885 (1924); Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 238 (1924).

trationen, verteilt. Es sind die sogenannten „Konzentrationsketten". Schematisch stellt man sich eine solche Kette folgenderweise vor:

	I	II	III	IV	
N-Kalomel-elektrode	Wässerige Lösung A	Nicht-wässerige Lösung A	Nicht-wässerige Lösung A	Wässerige Lösung A	N-Kalomel-elektrode
	c_1	c_2	c_3	c_4	
π_1		π_2	π_3	π_4	π_5

wo A den Elektrolyt, c_1, c_2, c_3 und c_4 seine Konzentrationen bedeuten. In dieser Kette ist der Elektrolyt A bis zum Gleichgewicht zwischen den Phasen I und II verteilt, und davon unabhängig auch zwischen den Phasen III und IV.

π_2 und π_4 sind die zu erforschenden Potentialunterschiede an der Grenze zweier Phasen, π_1, π_3 und π_5 die Diffusionspotentiale.

Es ist leicht zu ersehen, dass das System im ganzen sich nicht im Gleichgewicht befindet.

Ketten anderer Art enthalten zwei oder mehrere Elektrolyte, wobei jeder Elektrolyt bis zum Gleichgewicht zwischen zwei Phasen verteilt ist. Das sind sogenannte „Chemische Ketten".

Solche Ketten kann man folgenderweise darstellen:

	I	II	III	IV	
N-Kalomel-elektrode	Wässerige Lösung A	Nicht-wässerige Lösung A	Nicht-wässerige Lösung B	Wässerige Lösung B	N-Kalomel-elektrode
π_1		π_2	π_3	π_4	π_5

wo A und B zwei verschiedene Elektrolyte, π_2 und π_4 Phasengrenzpotentiale, π_1, π_3 und π_5 Diffusionspotentiale sind.

Die Phase I steht im Gleichgewicht mit der Phase II, und III mit IV.

Auch in diesem Falle befindet sich allerdings das ganze System nicht im Gleichgewicht.

Die theoretische Erforschung der Frage vom thermodynamischen Standpunkt führt, wie es viele Autoren ausführlich bewiesen haben, zu folgenden wichtigsten Ergebnissen:

1. Die an der Grenze zweier flüssigen Phasen sich bildenden Potentialunterschiede besitzen dieselben Eigenschaften, wie die Potentialunterschiede an der Grenze Metall—Lösung; daher kann man auf die Ketten, die aus solchen Potentialunterschieden gebildet sind, die bekannte Nernstsche Formel, wie auf die Ketten mit Metallelektroden anwenden.

2. Der Phasengrenzpotentialunterschied ist nur bei verschiedenen Verteilungskoeffizienten der Kationen und Anionen möglich; im Falle eines binären Elektrolyten mit einwertigen Ionen wird er durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_k C_k}{C'_k} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_a C_a}{C'_a},$$

wo π Phasengrenzpotential, C_k und C_a Kation- und Anionkonzentration in den wässerigen Phasen, C'_k und C'_a dasselbe in den nichtwässerigen Phasen, α_k und α_a die Verteilungskoeffizienten des Kations und Anions sind.

3. Zwischen dem Verteilungskoeffizienten des Elektrolyten und den Verteilungskoeffizienten der beiden Ionen besteht die Abhängigkeit:

$$K = \sqrt{\alpha_k \alpha_a},$$

woraus für π folgender Ausdruck sich berechnen lässt:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{\alpha_k}{\alpha_a}},$$

d. h. π hängt nicht von der Konzentration des verteilenden Elektrolyten ab, und muss die EMK der Konzentrationsketten gleich Null sein.

4. Die EMK der chemischen Ketten wird im einfachsten Fall, nämlich wenn alle Phasen eine gemeinsame Ionenart besitzen, durch folgende Formel ausgedrückt:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\mathrm{I}}}{C_{\mathrm{II}}} \cdot \frac{C_{\mathrm{III}}}{C_{\mathrm{IV}}},$$

wo C_{I}, C_{II}, C_{III} und C_{IV} die Konzentration dieser gemeinsamen Ionenart in den entsprechenden Phasen bedeutet.

5. Ein in der nichtwässerigen Phase leicht löslicher Elektrolyt ruft ein grösseres positives oder negatives Potential hervor, je nachdem, ob das Kation oder Anion allen Phasen gemeinsam ist.

Die gemessene EMK der nach den obengenannten Schemen zusammengesetzten Ketten stellt die algebraische Summe einer Reihe einzelner Potentialunterschiede dar. Darunter sind wenigstens zwei Phasengrenzpotentiale. Also, wenn man die Diffusionspotentiale theoretisch berechnet und ihre Summe aus der totalen EMK der Kette abzieht, so stellt der Rest dennoch die Summe zweier Unbekannten dar.

Um den Einfluss der Natur der verteilenden Elektrolyten, seiner Konzentrationen usw. auf die Phasengrenzpotentiale zu erklären (d. h. bei dem praktischen Studium der Frage), bildet man dergleichen Ketten

gewöhnlich so, dass man eines dieser Unbekannten wissentlich konstant macht; man nimmt nämlich bei Messungen einer Reihe Elektrolyten in einem Phasenpaar ein und denselben Elektrolyt von bestimmter Konzentration. Ausserdem ist praktisch noch eine Vereinfachung des Experiments erlaubt, indem man nur eine nichtwässerige Phase gebraucht. Der grösste Teil der in der Literatur bekannten Untersuchungen ist mit Ketten solcher Art ausgeführt (nach Beutner):

	I	II	III		
N-Kalomelelektrode	Wässerige Lösung *X*	Nichtwässerige Phase	Wässerige Lösung *A*	*N*-Kalomelelektrode	(1)

Hier befindet sich die wässerige Phase III im Gleichgewicht mit der ganzen Phase II, was man gewöhnlich durch dauerndes Durchschütteln und Stehenlassen beider Phasen erreicht. Der Elektrolyt *A*, welcher sich auf solche Weise im Verteilungsgleichgewicht zwischen den Phasen II und III befindet, bleibt während der weiteren Messungen beständig. Die wässerige Phase I wird vor jeder Messung auf die Phase II aufgeschichtet; also befindet sich der Elektrolyt *X* nicht im Verteilungsgleichgewicht mit der ganzen Masse der Phase II, sondern nur mit ihren Schichten, welche an die Phase I grenzen. Bei einer Reihe von Messungen mit verschiedenen Elektrolyten *X* erhalten wir die Summen mit einem gleichen Summanden.

Mit unserer Arbeit waren wir bestrebt, neue experimentelle Ergebnisse für allgemeine thermodynamische Schlussfolgerungen in der gegebenen Frage zu bekommen.

Es schien uns interessant, die Messungen unter möglichst einfachsten Bedingungen bei verschiedenen Konzentrationen der Elektrolyte auszuführen.

Dabei führten wir in die zu untersuchenden Ketten folgende Eigentümlichkeiten ein. Wir verteilten den betreffenden Elektrolyt bis zum Gleichgewicht in beiden Phasen und fügten die beständige wässerige Phase nur im Moment der Messung hinzu. Es war, mit anderen Worten, der Elektrolyt *X* in dem Schema (1) durch andauerndes Durchschütteln zwischen Phasen I und II bis zum Gleichgewicht verteilt; die immer unveränderliche Phase III aber wurde nur während der Messung hinzugefügt und war daher mit der ganzen Phase II nicht im Gleichgewicht. Ausserdem diente in unseren Versuchen als wässerige Phase III die Flüssigkeit der Normalelektrode (*NKCl*), d. h. die Normalelektrode wurde direkt an die nichtwässerige Phase II angeschlossen.

Schematisch hatte unsere Kette folgendes Aussehen:

$$Hg \,\Big|\, \begin{matrix} HgCl, \\ NKCl \end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix} \text{Wässerige} \\ \text{Phase} \end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix} \text{Nichtwässerige} \\ \text{Phase} \end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix} NKCl, \\ HgCl \end{matrix} \,\Big|\, Hg \qquad (2)$$

$\pi_1 \qquad \pi_2 \qquad \pi_3$

wo der zu erforschende Elektrolyt bis zum Gleichgewicht zwischen der wässerigen und nichtwässerigen Phase verteilt ist.

Die Versuche wurden folgenderweise ausgeführt: In einem 25 ccm fassenden Glaszylinder mit eingeschliffenem Stopfen wurden 10 ccm der wässerigen Elektrolytlösung von bestimmter Konzentration und 10 ccm eines anderen Lösungsmittels, das mit Wasser unmischbar ist, gegeben. Die Mischung wurde 2 Stunden lang stark geschüttelt, dann bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wieder geschüttelt und in ein U-förmiges Rohr, das in der Mitte einen Hahn hatte, gegossen. Das Rohr hatte einen schmalen und einen breiten Schenkel. Nach dem vollständigen Absetzen wurde der Hahn geöffnet, wobei die untere Phase in den engen Schenkel ging. Darauf wurden die Normalelektroden zu jedem Schenkel des Rohres angeschlossen; dabei wurde dafür gesorgt, dass sich in dem ableitenden Röhrchen der Elektroden keine Luftblasen befanden und dass die Flüssigkeit der Elektroden in die nichtwässerige Phase nicht eintrat. Nachdem wurde die EMK der erhaltenen Kette nach der Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektrometer bestimmt.

Die zu untersuchende Kette wurde mit der Wheatstoneschen Brücke mit dem Weston-Cadmiumnormalelement verbunden. Für jede Kette wurden zwei Messungen ausgeführt: einmal mit Anschluss der wässerigen Phase zum Normalelement, das zweite Mal der nichtwässerigen Phase. Daraus wurde über die Richtung des Stromes in der Kette geschlossen. Jede Bestimmung dauerte 1 bis 1·5 Minuten; gewöhnlich konnte man im Laufe dieser Zeit auf der Brücke die genaue Lage des Kontakts finden. Die Kalomelelektroden hatten $NKCl$; es wurde die Temperatur von ungefähr 17° C. eingehalten.

Wenn der Strom der untersuchten Kette von der mit der wässerigen Phase verbundenen Elektrode nach aussen gerichtet ist, so wird eine solche Kette in den beigefügten Tabellen wie folgt bezeichnet:

$$+ \text{ wässerige Phase} \mid \text{nichtwässerige Phase} -;$$

bei einer umgekehrten Stromrichtung bezeichnen wir dagegen die Kette mit:

$$- \text{ wässerige Phase} \mid \text{nichtwässerige Phase} +.$$

Die Konzentrationen der gebrauchten Elektrolyte sind in Millimolen pro 1 Liter ausgedrückt und entsprechen den Anfangskonzentrationen des angewandten Elektrolyten vor dem Eintritt des Gleichgewichts mit der nichtwässerigen Phase.

Die EMK sind in den gegebenen Tabellen in Millivolt angegeben.

Für eine Reihe von Elektrolyten wurden die nach dem Schema (1) zusammengesetzten Ketten untersucht. In diesen Fällen wurde die mit $N\,KCl$ im Gleichgewicht stehende nichtwässerige Phase gebraucht; 10 ccm davon wurden in das Experimentiergefäss gegossen und darauf die wässerige Elektrolytlösung aufgeschichtet; danach wurden die Elektroden eingeschaltet und die Messung ausgeführt.

Die Bestimmung der Elektrolytverteilung erfolgte auf folgende Weise: In einen 100 ccm fassenden Glaszylinder wurden 50 ccm der wässerigen Elektrolytlösung von bestimmter Konzentration und 50 ccm der nichtwässerigen Phase eingegossen. Die Zylinder wurden in einen Thermostat bei $t = 17°$ C. gestellt und 2 Stunden stark geschüttelt; im Thermostat verblieben sie bis zum nächsten Tage, wurden wieder geschüttelt und dann in Ruhe bis zum vollständigen Absetzen stehen gelassen. Nachdem wurde die Konzentration des Elektrolyten in den beiden Phasen bestimmt.

Die Konzentrationen sind auch in Millimolen pro Liter angegeben.

Wasser-Isoamylalkohol.

Der Isoamylalkohol wurde gewählt, da er ein genügend neutrales Lösungsmittel ist und sich zum Messen mit dem Kapillarelektrometer eignet[1]). Das käufliche Präparat wurde redestilliert; dabei kamen die Fraktionen mit dem Siedepunkt 129° bis 131° C. in Anwendung. Alle Präparate wurden von der Firma Kahlbaum bezogen.

Die Konzentrationsketten.

Es sind folgende Ketten studiert worden:

1.	*N*-Kalomelelektrode mit $N\,KCl$	*KCl* im Wasser	*KCl* im Amylalkohol	*N*-Kalomelelektrode mit $N\,KCl$
und				
2.	*N*-Kalomelelektrode mit $N\,LiCl$	*LiCl* im Wasser	*LiCl* im Amylalkohol	*N*-Kalomelelektrode mit $N\,LiCl$

[1]) Baur, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 590 (1913).

Parallel wurde die mit KCl nach dem Schema (1) zusammengesetzte Kette gemessen. Ausserdem bestimmten wir die Verteilung von KCl zwischen Wasser und Amylalkohol; für die erhaltenen Werte wurden die Verteilungskoeffizienten nach der von Schilow und Lepin angegebenen Formel $\frac{C_1}{C_2^n} = K$ berechnet[1]).

Die Resultate unserer Versuche sind in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 gegeben. Die Ergebnisse der Tabellen 1 und 4 sind auf der Fig. 1 dargestellt.

Tabelle 1.

Konzentration KCl	E	
5	33·5	—Wasser | Amylalkohol+
10	26·2	"
50	14·7	"
132	10·5	"
264	6·8	"
528	3·6	"
660	2·6	"
934	1·5	"
1056	0	—
1324	1·9	+Wasser | Amylalkohol—

Tabelle 2.

Die Kette nach dem Schema (1).

Konzentration KCl	E	
6·67	27·5	—Wasser | Amylalkohol+
13·33	20·4	"
20·00	18·3	"
33·00	16·3	"
66·67	14·3	"
100·00	10·2	"
200·00	8·2	"
466·7	4·1	"
800·0	1·0	"
1000·0	0	—
1333·3	1·5	+Wasser | Amylalkohol—
2000·0	3·1	"

[1]) N. Schilow und L. Lepin, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 353 (1922). Theoretische Erläuterung dieser Formel hoffen wir in einer nächsten Arbeit zu geben.

Tabelle 3.

Die Verteilung von KCl.

Konzentration KCl		$\frac{C_1}{C_2^{1\cdot32}} = K$
im Wasser C_1	im Alkohol C_2	
360·255	0·831	461
512·011	1·050	480
677·507	1·287	486
810·000	1·491	478
921·140	1·648	477
		480

Tabelle 4.

Konzentration $LiCl$	E	
50	12·5	+Wasser | Amylalkohol−
150	8·3	„
300	5·2	„
500	3·1	„
800	1·1	„
1000	0·5	„
1200	1·1	−Wasser | Amylalkohol+

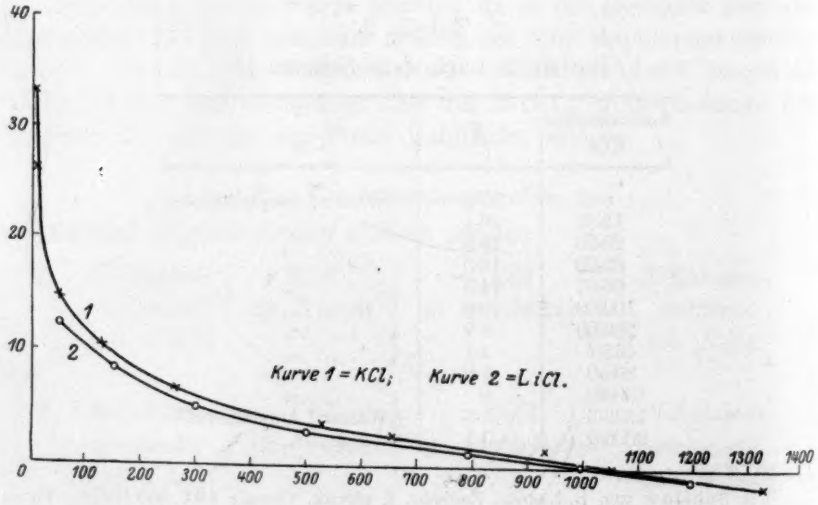

Fig. 1.

Parallel wurden die Konzentrationsketten mit *KCl* und Phenol anstatt Amylalkohol untersucht; auch wurde die Verteilung *KCl* zwischen Wasser und Phenol gemessen. Das kristallinische Phenol (von der Firma Kahlbaum) wurde mit gleicher Quantität Wasser vermischt; die Mischung wurde stehengelassen und die auf solche Weise erhaltene Phenolphase zum Versuch verwendet.

Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen 5 und 6 angeführt.

Tabelle 5.

Konzentration *KCl*	*E*
10	0
50	0
100	0
200	0
500	0
1008	0
1500	0

Tabelle 6.
Die Verteilung von *KCl*.

Konzentration *KCl*		$\frac{C_1}{C_2} = K$
im Wasser C_1	im Phenol C_2	
64·0	4·5	14·2
111·5	7·9	14·1
290·3	20·4	14·2
324·5	22·8	14·2

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die EMK der Ketten mit Amylalkohol sich regelmässig mit der Veränderung der Konzentration des zur Verteilung gebrauchten *KCl* oder *LiCl* verändert. Die EMK der Ketten mit Phenol bleibt bei allen Konzentrationen des verteilenden Elektrolyten gleich Null.

Zugleich sehen wir, dass das Verhältnis der Konzentrationen des *KCl* in Wasser und Amylalkohol bei Gleichgewichtsverteilung durch die Formel $\frac{C_1}{C_2^n} = K$ ausgedrückt ist; das Verhältnis aber derselben Konzentrationen im Wasser und Phenol durch die Formel $\frac{C_1}{C_2} = K$.

Die von Dhar und Datta gegebenen Grössen der Verteilung von *LiCl* zwischen Wasser und Amylalkohol zeigen, dass hier wie auch bei *KCl* die Formel $\frac{C_1}{C_2^n} = K$ angewandt werden kann[1].

Für die ersten Ketten, nämlich Ketten mit Amylalkohol gilt folgende Berechnung.

Wir nehmen zur Berechnung eine Kette mit *KCl* und stellen sie wie folgt dar:

[1] N. Dhar und A. Datta, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 583 (1913).

Hg	$HgCl, N\,KCl$	$x\,KCl$ im Wasser	$x'\,KCl$	$x''\,KCl$ im Amylalkohol	$N\,KCl, HgCl$	Hg
		π_1	π_2	π_3	π_4	

Hier sind π_1 und π_3 Diffusionspotentiale in Wasser und Amylalkohol, und im Falle KCl kann man sie vernachlässigen, da sie beiderseitig entgegengesetzt sind.

π_2 ist Potentialunterschied an der Grenze zweier Phasen; KCl hat in der Wasserphase die Konzentration x, die sich wenig von der Ursprungskonzentration von KCl, welche man zur Verteilung genommen hat, unterscheidet (wegen geringer Löslichkeit in Amylalkohol); zu Berechnungen kann man die Grössen der Konzentrationen direkt aus den Tabellen entnehmen; x', welches die Konzentration KCl in Amylalkohol im Moment des Gleichgewichts mit der Wasserphase darstellt, kann man nach der Formel $\frac{C_1}{C_2^n} = K$ leicht ausrechnen $\left(\text{mit anderen Worten } \frac{x}{x'^n} = K\right)$.

π_4 ist Potentialunterschied an der Grenze $N\,KCl$-Lösung der Normalelektrode und Amylalkoholphase; die an dieser Grenze liegenden Amylalkoholschichten werden eine grössere Konzentration $(x'')KCl$ haben, als x', wenn $x < N$, und eine geringere, wenn $x > N$. Im ersten Falle bleibt diese Konzentration x'' praktisch konstant und wird ebenso wie x' berechnet.

Dann werden die experimental gefundenen Grössen für EMK der Ketten durch folgende Formel bestimmt:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{x \cdot x''}{x' N}.$$

Z. B. für die Konzentration $x = 0{\cdot}005\ N$ (die erste Konzentration in der Tabelle 1) haben wir:

$$x' = 0{\cdot}0000315\ N,$$
$$x'' = 0{\cdot}001744\ N,$$
$$N = 1,$$
$$R = 8{\cdot}313,$$
$$T = 290°,$$
$$F = 96546.$$

Wenn wir diese Zahlen in die Formel einsetzen, so finden wir für EMK der Kette die Grösse von 33·5 Millivolt; die experimental gefundene Grösse gleicht 33·5 Millivolt. Die Übereinstimmung ist voll-

ständig! In der Tabelle 7 sind die Grössen EMK der Tabelle 1 mit den berechneten zu vergleichen.

Tabelle 7.

E beobachtet	E berechnet
33·5	33·5
26·2	27·9
14·7	18·1
10·5	12·2
6·8	8·0
3·6	3·7
2·6	2·5
1·5	0·5
1·9	1·9

Wie wir sehen, ist das Zusammentreffen der gefundenen und berechneten Grössen ein genügend gutes.

In den Fällen aber, wenn die Verteilung des Elektrolyten zwischen zwei Phasen durch das Verhältnis $\frac{C_1}{C_2} = \text{const.}$ ausgedrückt ist (und nehmen wir an, dass die Ionenverteilung auch durch diese Formel bestimmt ist) ist das $\frac{xx''}{x'N}$ gleich Eins und die EMK der Kette gleich Null, wie bei phenolhaltigen Ketten.

Dergleichen Gedanken sind in der Literatur bekannt. L. Michaelis[1]) hat in seiner Arbeit über diese Frage, um die Möglichkeit der Bildung der EMK der Konzentrationsketten zu erklären, die Annahme geäussert, dass einzelne Ionen keinen von der Konzentration unabhängigen Verteilungskoeffizient besitzen können $\left(\text{darunter versteht man } \frac{C_1}{C_2} = K\right)$.

Chemische Ketten.

Chemische Ketten sind von vielen Forschern qualitativ so auch quantitativ genügend detailliert studiert worden. Hier werden die theoretischen Schlussfolgerungen durch Experimentalergebnisse sehr gut bestätigt.

Weiter werden wir eine Reihe unserer Messungen der EMK der Ketten mit verschiedenen Elektrolyten von verschiedenen Konzentrationen und die parallel gemessene Verteilung einiger Elektrolyte zwischen Wasser und Amylalkohol darlegen.

[1]) L. Michaelis und Fujita, loc. cit.

Tabelle 8.

Elektrolyt	Konzentration	E	Stromrichtung
Pikrinsäure	10	49	+Wasser | Amylalkohol —
$KCNS$	20	39	„
NH_4CNS	10	21	„
KJ	50	20·8	„
Salicylsäure	10	20	„
$CaCl_2$	15	6	„
HNO_3	10	21	—Wasser | Amylalkohol +
$LiCl$	50	23	„
KCl	10	26	„
HCl	10	40	„
CH_3COOH	10	42	„
$C_2H_4(COOH)_2$	10	42·5	„
Na_2SO_4	10	47	„
H_3PO_4	10	49	„
Zitronensäure	10	53	„
H_2SO_4	10	88	„

Die erhaltenen Versuchsgrössen der Tabelle 8 bestätigen die allgemeinen Folgerungen, die schon durch Erforschungen anderer Autoren festgesetzt sind, dass EMK dergleichen Ketten durch das allgemeine Verteilungsgesetz nach der Grösse und der Richtung des Stromes charakterisiert wird; daher gibt aus einer Reihe von Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion derjenige Elektrolyt grössere positive oder negative Potentiale der nichtwässerigen Phase, bei welchem der andere Ion (Kation oder Anion) in dieser Phase eine starke Löslichkeit hat[1]).

Diese Folgerungen wurden auch durch die näheren Untersuchungen der Ketten mit $KCNS$, KJ und KCl bestätigt. Die Ergebnisse der Ketten mit $KCNS$ und KJ sind in den folgenden Tabellen 9, 10, 11, 12 und 13 angegeben. Die Resultate der Tabellen 9 und 10 sind auf der Fig. 2 dargestellt.

Tabelle 9.

Konzentration $KCNS$	E
20	39
100	45
200	48
400	51
1000	43
2000	37

[1]) Beutner, loc. cit.

Tabelle 10.

Die Kette nach Schema (1).

Konzentration *KCNS*	*E*
3·33	18·3
8·33	24·3
16·66	28·4
25·00	31·4
66·66	36·5
200·00	44·6
400·00	51·8
666·60	55·0
1333·30	61·8
2000·00	67·0

Tabelle 11.

Die Verteilung von *KCNS*.

Konzentration *KCNS*		$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot7}} = K$
im Wasser C_1	im Alkohol C_2	
155·400	2·329	88
338·820	7·090	86
410·753	9·333	86
640·235	17·379	85
1075·221	31·506	86

Tabelle 12.

Konzentration *KJ*	*E*
23·75	19
71·25	23
142·50	25
237·50	25
356·25	25
475·00	25

Tabelle 13.

Die Verteilung von *KJ*.

Konzentration *KJ*		$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot53}} = K$
im Wasser C_1	im Alkohol C_2	
105·50	0·27	207
228·50	1·20	208
336·75	2·25	218
485·50	5·00	217

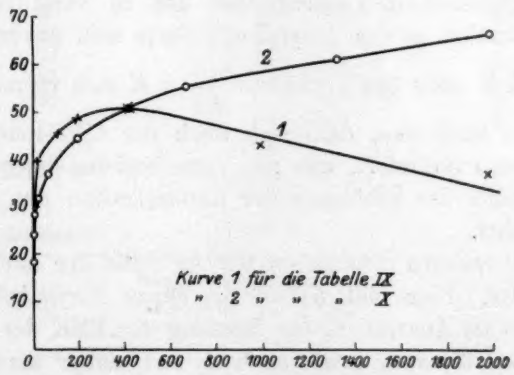

Fig. 2.

Die angegebenen Zahlen zeigen den verschiedenen Einfluss der Konzentration des Elektrolyten auf die EMK der Kette; derselbe hängt davon ab, ob die Kette nach dem Schema (1) oder (2) zu-

sammengesetzt ist. Nämlich, wenn die Konzentration des zu verteilenden *KCNS* in einer *KCNS* enthaltenden Kette, die nach dem Schema (1) zusammengesetzt ist, erhöht wird, so vergrössert sich fortlaufend auch die EMK; dagegen vermindert sich die EMK bei Erhöhung der Konzentration von *KCNS* in einer nach dem Schema (2) gebildeten Kette bei Konzentrationen grösser als 0·4 *N*.

Dieser Unterschied wird bei näherer Betrachtung der Ketten klar: Stellen wir uns die Kette (1) folgenderweise vor:

Hg	*HgCl, N KCl*	*KCNS* im Wasser	*KCNS* im Amylalkohol	*KCl*	*N KCl, HgCl*	*Hg*
		π_1	π_2	π_3	π_4	

wo π_1 und π_3 Diffusionspotentiale in Wasser- und Amylalkoholphasen sind, welche man wegen kleinem Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeit der *K*-, *CNS*- und *Cl*-Ionen vernachlässigen kann; π_4, der Potentialunterschied an der Grenze der Wasser- und Amylalkoholphase, bleibt bei allen Konzentrationen *KCNS* konstant; es bleibt π_2, welcher die Grösse und Richtung des Kettenstromes bedingt. Ein Vergleich der Zahlen der Tabellen 6, 11 und 13 zeigt, dass aus den Ionen *Cl*, *J* und *CNS*, der letzte die grössere Löslichkeit besitzt; daher wird die Amylalkoholphase im Falle *KCNS* am höchsten negativ geladen. Ausserdem zeigen die Grössen der Tabelle 11, dass bei Erhöhung der allgemeinen Konzentration des zu verteilenden *KCNS*, seine Konzentration in der Amylalkoholphase sich unverhältnismässig vergrössert $\left(\text{d. h. dass das Verhältnis } \frac{C_1}{C_2} = K \text{ sich vermindert}\right)$; hieraus kann man schliessen, dass sich auch der *CNS*-Ionenverteilungskoeffizient ebenso verändert, was zur Vergrösserung der gesamten EMK der Kette parallel der Erhöhung der Konzentration des zu verteilenden *KCNS* führt.

Ein etwas anderes Bild haben wir im Falle der nach Schema (2) gebildeten Kette. Hier füllt *KCNS* die ganze Amylalkoholphase aus und wirkt also im Augenblick der Messung der EMK der Kette in der Bildung des Potentials π_4 sowie auch π_2 mit; daher wird π_4 zugleich mit der allgemeinen Konzentration des verteilten *KCNS* sich vergrössern; da aber π_4 dem π_2 entgegengesetzt ist, so wird die gesamte EMK der Kette langsam vermindert. Im allgemeinen, besonders wenn die Diffusionspotentiale erheblich gross sind, kann man sich die Fälle vorstellen, dass die EMK der chemischen Ketten bei Erhöhung der

Konzentration des verteilten Elektrolyten sich entweder vergrössern, oder vermindern oder schliesslich konstant bleiben kann. Diese Schlussfolgerung wird durch angegebene Versuchsgrössen bestätigt. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen 14 bis 23 vorgeführt.

Tabelle 14.
HCl.

Konzentration *HCl*	*E*
5	35·5
10	37·0
30	54·0
50	44·0
100	40·0
1000	10·0
2000	~0

Tabelle 15.
HCl.
Die Kette nach dem Schema (1).

Konzentration *HCl*	*E*
3·33	68·7
10·00	68·7
20·00	68·7
33·33	88·7
66·66	68·7
100·00	64·7
266·60	56·5
1333·30	52·4

Tabelle 16.
H_2SO_4.

Konzentration $\frac{H_2SO_4}{2}$	*E*
10	88
100	84
400	72
1000	53
2000	30

Tabelle 17.
CH_3COOH.

Konzentration CH_3COOH	*E*
2	42·5
5	42·5
10	42·5
50	42·5
100	42·5
300	39·0
750	28·6
1500	26·0

Tabelle 18.
$CaCl_2$.

Konzentration $\frac{CaCl_2}{2}$	*E*
15	6
75	15
150	17
300	15
750	15
1500	11

Tabelle 19.
$CaCl_2$.
Die Kette nach d. Schema (1).

Konzentration $\frac{CaCl_2}{2}$	*E*
59	3·1
88	4·2
176	11·5
293	11·5
410	11·5
586	11·5
880	11·5

Tabelle 20.
Na_2SO_4.

Konzentration $\frac{Na_2SO_4}{2}$	*E*
10	47
50	53
100	63
300	67
500	69
700	71
800	71
1000	71

Tabelle 21.
Na_2SO_4.
Die Kette nach d. Schema (1).

Konzentration $\frac{Na_2SO_4}{2}$	*E*
50	56
150	56
300	56
500	56
1000	56
1500	56

Tabelle 22.
NH_4CNS.

Konzentration NH_4CNS	E
5	21
20	21
40	21
60	21
100	21
800	13·5
1400	11·5
2000	6·8

Tabelle 23.
$LiCl$.

Konzentration $LiCl$	E
50	22·8
150	22·8
300	22·8
500	22·8
1000	22·8

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für eine Kette mit KCl angegeben; die Normalelektroden enthalten statt $N\,KCl$ $N\,LiCl$.

Tabelle 24.

$+Hg \mid HgCl, N\,LiCl \mid KCl$ im Wasser $\mid KCl$ im Amylalkohol $\mid N\,LiCl, HgCl \mid Hg-$

Konzentration KCl	E	
50	18·7	+Wasser | Amylalkohol —
150	18·7	„
300	18·7	„
500	18·7	„
1000	18·7	„

In den folgenden Tabellen 25 und 26 sind die Ergebnisse mit Elektrolytmischung angegeben: KCl + Salicylsäure und CH_3COOH + KOH.

Tabelle 25.

Konzentration von		E	Stromrichtung
KCl	Salicylsäure		
100	—	11·4	—Wasser | Amylalkohol +
90	1·18	1·1	+Wasser | Amylalkohol —
60	4·72	7·9	„
40	7·08	12·7	„
20	9·44	17·4	„
—	10·00	20·0	„

Tabelle 26.

Konzentration von CH_3COOH	Konzentration von KOH	E	Stromrichtung
30	—	46·5	—Wasser | Amylalkohol +
30	10	22·1	„
30	20	12·1	„
30	30	11·6	„
30	40	6·3	„
30	50	5·3	„

Die erhaltenen Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Salicylsäure schon bei sehr geringen Konzentrationen die Richtung des Stroms der Kette mit *KCl* bedeutend ändert; dabei wird die Wirkung des *KCl* und Salicylsäure bei Erregung der EMK der Kette nicht summarisch addiert, was man leicht ausrechnen kann. Gleichzeitig ist es bekannt, dass auch bei Verteilung der Elektrolytenmischung zwischen zwei Phasen der eine Elektrolyt auf die Verteilung des anderen wirkt. Wenn also die Erregung des Potentialunterschiedes durch allgemeine Verteilungsgesetze bedingt wird, so muss der gleiche Einfluss auch hier stattfinden.

Weiter ist es zu sehen, dass bei Neutralisation der Essigsäure durch *KOH* die Amylalkoholphase stärker positiv geladen wird. Da die Neutralisation mit grösserer Ionisation verbunden ist, so kann man, wie es scheint, folgern, dass das *CHCOO*-Ion von der stark dissoziierten Verbindung leichter in die nichtwässerige Phase übergeht, als von der schwach dissoziierten. Das letztere ist auch deshalb interessant, dass die EMK der Ketten mit einem *KOH* sich bei Veränderung seiner Konzentration nicht verändert, was aus der folgenden Tabelle 27 zu sehen ist.

Tabelle 27.

KOH. Die Kette nach dem Schema (1).

Konzentration *KOH*	E	Stromrichtung
15·6	6	—Wasser | Amylalkohol +
47·0	6	„
94·0	6	„
156·0	6	„
313·3	6	„
470·0	6	„

Zum Schluss wurden orientierende Untersuchungen mit Ketten, bei welchen eine Normalelektrode den Amylalkohol an *KCl* gesättigt

enthielt, ausgeführt. Dergleichen Ketten haben nur einen Potentialunterschied an der Grenze zweier flüssigen Phasen; aber sie enthalten ausserdem noch ein unbekanntes Potential an der Grenze $HgCl - Hg$.

Die Resultate sind in der Tabelle 28 angegeben.

Tabelle 28.

Die Ketten:				E
+ *N*-Elektrode mit Wasser	0·2 norm. *KCl* in Wasser	*KCl* in Amylalkohol	*N*-Elektrode mit Amylalkohol —	12
+ *N*-Elektrode mit Wasser	*N KCl* in Wasser	*KCl* in Amylalkohol	*N*-Elektrode mit Amylalkohol —	15
+ *N*-Elektrode mit Wasser	0·4 norm. *KCNS* in Wasser	*KCNS* in Amylalkohol	*N*-Elektrode mit Amylalkohol —	72
+ *N*-Elektrode mit Wasser	2 norm. *KCNS* in Wasser	*KCNS* in Amylalkohol	*N*-Elektrode mit Amylalkohol —	92

Da das Potential der Normalelektrode mit Amylalkohol in den untersuchten Ketten bei Veränderung der Konzentration des verteilten Elektrolyten konstant ist, so kann man die Vergrösserung der EMK dergleichen Ketten nur dem Phasengrenzpotentiale zuschreiben (wenn man natürlich die Diffusionspotentiale nicht beachtet).

Wie es auch zu erwarten war, ladet hier *KCNS*, im Einklang mit oben beschriebenen Ergebnissen, die Amylalkolphase stärker negativ, als *KCl*.

Zusammenfassung.

1. Die Verteilung der Elektrolyte zwischen zwei flüssigen Phasen wird in allgemeiner Form, wie es auch schon vorher bewiesen wurde, durch das Verhältnis $\frac{C_1}{C_2^n} = K$ charakterisiert, wo n nur in einzelnen Fällen gleich Eins ist.

2. Will man annehmen, dass die Verteilungskoeffizienten der beiden Ionen durch dasselbe Verhältnis charakterisiert werden, so kann man die Möglichkeit der Entstehung der EMK der Konzentrationsketten sich klar machen und ihre Grösse berechnen. Nämlich in dem Falle, wenn der Koeffizient n in der oben genannten Formel nicht gleich Eins ist, besitzt die Konzentrationskette eine EMK, welche durch die bekannte Formel von Nernst ebenso bestimmt wird, wie bei chemischen Ketten.

Wenn aber $n = 1$ ist, so wird die EMK der Konzentrationskette gleich Null.

3. Die EMK der chemischen Ketten kann bei veränderlichen Konzentrationen der verteilten Elektrolyte sich entweder vergrössern, oder vermindern, oder schliesslich konstant bleiben, was von der Verteilungsformel, welche für den betreffenden Elektrolyten gültig ist, abhängt, sowie auch von dem Einfluss, welchen der andere in der Kette vorhandene Elektrolyt auf diese Verteilung ausübt.

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinem Lehrer Herrn Prof. N. Schilow für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und sein weitgehendes Interesse dafür meinen herzlichen Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Moskau, Technische Hochschule.
Januar 1925.

Über die Ausbildung von Mischelektroden an Phasengrenzen.

(Zugleich Antwort an die Herren Ph. Groß und O. Halpern.)

Von

Karl Horovitz.

(Eingegangen am 4. 2. 25.)

In Untersuchungen, gemeinsam mit einer Reihe von Mitarbeitern ausgeführt[1]), konnte ich zeigen, dass die an der Grenze Glas—wässerige Lösung auftretende Potentialdifferenz durch die Zusammensetzung des Glases und die aus der Lösung aufgenommenen Kationen bestimmt sei. Die elektrische Phasengrenzkraft ist also nicht allein von der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung abhängig und nicht allein der *H*-Ionengehalt einer Quellschicht an der Grenze Glas—wässerige Lösung ist, wie Haber[2]) annahm, für das elektromotorische Verhalten des Glases bestimmend.

Wir haben uns vorgestellt, dass das elektromotorische Verhalten der Phasengrenze als das einer Mischelektrode mit variablem Lösungsdruck zu kennzeichnen sei, und für das Zustandekommen der gemischten Phase folgende Auffassung entwickelt.

Da die Kationen des Glases leicht beweglich, die Anionen träge sind, so ist anzunehmen, dass wie bei anderen Silikaten auch hier Kationen der festen Phase gegen Kationen der Lösung ausgetauscht werden. Die aus der Lösung aufgenommene Menge der Kationen soll je nach der Beschaffenheit des Glases und der Ionenart verschieden

---

[1]) Siehe K. Horovitz, Zeitschr. f. Physik **15**, 368—398 (1923); sowie die Wiener Dissertationen von H. Schiller [und erweitert, Ann. d. Physik. **74**, 105—135 (1924)], F. Horn, J. Zimmermann, J. Schneider.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 385 (1909).

gross sein und einem Grenzwert (Sättigung) zustreben. Diese Überlegung wird durch Versuche über Adsorption an Gläsern von Elissaffoff, Bancelin, sowie eigene Adsorptionsversuche mit Radioelementen gestützt. Die solchermassen zustandegekommene gemischte feste Phase wird nun gegenüber einer Änderung der Ionenkonzentration in der Lösung mit einer Änderung der elektrischen Phasengrenzkraft reagieren. Dabei ist zu beachten, dass vor Erreichung der Sättigung die Konzentration des aufgenommenen Ions in der festen Phase ebenfalls variiert, somit die Änderung der elektrischen Phasengrenzkraft eine andere sein muss als bei konstanter Ionenkonzentration in der festen Phase.

Wieweit überhaupt die eine oder die andere Elektrodenfunktion in Erscheinung tritt, hängt von dem Verhältnis der Lösungsdrucke der Komponenten in der festen Phase, und von dem Verhältnis der Konzentrationen in der Lösung ab.

Übereinstimmend mit diesen Annahmen fanden wir: schwer angreifbare Gläser zeigen je nach ihrer Zusammensetzung das Verhalten eines festen Elektrolyten im Sinne von Nernst[1]), Haber und Beutner[2]). So verhalten sich beispielsweise die *Na*-haltigen Gläser 59 III und 397 III gegenüber einer Änderung der *Na*-Ionenkonzentration in der Lösung wie metallische *Na*-Elektroden und analog die *Zn*-haltigen Gläser 16 III und 1447 III wie metallische *Zn*-Elektroden (wobei allerdings in diesem Falle keine so vorzügliche Übereinstimmung wie bei den *Na*-Ketten zu erreichen war). Durch Zusatz anderer Ionen zur Lösung treten Abweichungen vom Verhalten einer einfachen *Na*(*Zn*)-Elektrode auf. Insbesondere kann ein Glas (z. B. 16 III), bei dem in neutraler Lösung *Na*-Ionenzusatz nur eine geringe Beeinflussung des Potentials zur Folge hat, bei tiefen *H*-Ionenkonzentrationen, also in alkalischer Lösung, das Verhalten einer einfachen *Na*-Elektrode zeigen.

In reinen *H*-Ionenlösungen verhalten sich die Gläser von einer bestimmten *H*-Konzentration an (die von Glas zu Glas verschieden ist) wie metallische *H*-Elektroden. Auch hier verursachen Zusätze fremder Ionen in der Lösung Abweichungen vom Verhalten einer einfachen *H*-Elektrode. Die Konzentration des ausser *H* zugesetzten Kation, die bereits störend wirkt, ist je nach der Ionenart und von Glas zu Glas verschieden.

Bei Übergang sauer-alkalisch in der Lösung zeigt die elektrische Phasengrenzkraft nicht das Verhalten einer einfachen *H*-Elektrode (die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 137 (1892).

[2]) Ann. d. Physik **26**, 327 (1908).

bei Übergang von $^1/_{10}$ sauer zu $^1/_{10}$ alkalisch einen Sprung beim neutralen Punkt von etwa 0·7 V aufweist). Die Gläser zeigen zwar solange die Lösung noch sauer ist nahezu das Verhalten einer *H*-Elektrode, allein der Sprung beim neutralen Punkt ist viel kleiner und nach Neutralisation der Säure erfolgt bei Zusatz von *NaOH* immer, bei *KOH* in manchen Fällen ein Positivwerden des Glases, entsprechend dem Verhalten einer Alkalielektrode[1]).

Bei analogen Versuchen mit $AgNO_3$-Lösungen übernimmt das *Ag*-Ion die Rolle des *H*-Ions: von einer bestimmten *Ag*-Ionenkonzentration aufwärts, die von Glas zu Glas verschieden ist, erhält man bei Änderung der *Ag*-Ionenkonzentration in der Lösung einen Gang der EMK entsprechend einer metallischen *Ag*-Elektrode. Wird $AgNO_3$-Lösung vorgelegt und *NaCl*-Lösung zugetropft, so verhält sich das Glas zunächst wie eine *Ag*-Elektrode; von einer bestimmten *Ag*-Ionenkonzentration abwärts (die von Glas zu Glas verschieden ist) bleibt aber das Potential entweder konstant oder das Glas wird bei weiterem *NaCl*-Zusatz positiver, je nachdem ob das betreffende Glas durch *Na*-Ionen in neutraler Lösung unbeeinflusst bleibt oder das Verhalten einer *Na*-Elektrode zeigt. Bei Zusatz eines Chlorids mit unwirksamem Kation an Stelle von *NaCl* tritt ein Positiverwerden des Glases nicht ein (analog dem Fall der Verwendung einer Lauge mit unwirksamem Kation an Stelle von *NaOH* in der Säure-Alkalikette). Die *H*-Ionen erscheinen sonach vor anderen Kationen der Lösung nur dadurch ausgezeichnet, dass sie eben in wässerigen Lösungen immer vorhanden sind.

Wir haben zwei Klassen von Gläsern unterschieden: die eine zeigt ein Verhalten, das weitgehend den Voraussetzungen der Haberschen Theorie entspricht, *H*-Ioneneinfluss überwiegend (zumeist leicht angreifbare Gläser). Die andere Klasse zeigt das oben beschriebene Verhalten, Ausbildung von Mischelektroden (schwer angreifbare Gläser).

Die formelmässige Darstellung unserer Annahme wird an anderer Stelle im Zusammenhang mit den neueren experimentellen Ergebnissen behandelt werden.

In einer Studie über Phasengrenzpotentiale, insbesondere von Fällen, bei denen die Konzentration in der festen (Öl)-Phase nicht konstant ist, haben L. Michaelis nnd Fujita[2]) unlängst auch den Fall der Ausbildung eines Verteilungspotentials bei Anwesenheit eines Elektrolytgemisches in der Lösung des näheren erörtert.

[1]) Auch ist der Sprung, bei Verwendung von *KOH*, grösser als bei *NaOH*.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 270 (1924).

Sie zeigen, dass bei Erfüllung geeigneter Bedingungen das Mischpotential in eine einfache Elektrodenfunktion übergehen könne und heben hervor, dass man die von Haber an Glas beobachteten Phasengrenzkräfte auf diese Weise deuten könne.

In spezieller Anwendung auf unsere oben erwähnten Versuchsergebnisse haben auch die Herren Ph. Gross und O. Halpern[1]) die Entstehung von Verteilungs-Mischpotentialen an Phasengrenzen diskutiert. In engem Anschluss an Haber, lediglich durch Berücksichtigung der Glaslöslichkeit erweitert, wird ein Ausdruck für das resultierende Potential erhalten, von dem die Autoren behaupten, dass er bei Erfüllung geeigneter Bedingungen sowohl die Haberschen als auch unsere Beobachtungen wiedergeben könne. Da die Entwicklungen im Anschluss an Michaelis und Fujita, unter Benutzung der spezifischen Ionenteilungskoeffizienten, wesentlich einfacher und durchsichtiger zu gestalten sind, wollen wir die Endformel der Herren Gross und Halpern so ableiten und dann zeigen, dass mit Hilfe ihrer Annahmen[2]) unsere Ergebnisse nicht zu deuten sind.

Wir betrachten n gleichwertige Ionenpaare. Es seien: c_{ik} Kationen, c_{ia} Anionen mit den spezifischen Ionenteilungskoeffizienten α_{ik} und α_{ia} gegeben.

Dann gilt für die elektrische Phasengrenzkraft

$$E = RT \ln \frac{\alpha_{ik} c_{ik}}{c'_{ik}} = \cdots = - RT \ln \frac{\alpha_{ia} c_{ia}}{c'_{ia}}, \tag{1}$$

oder diesem System äquivalent:

$$\Delta = \frac{\alpha_{1k} c_{1k}}{c'_{1k}} = \cdots \frac{\alpha_{ik} c_{ik}}{c'_{ik}} = \frac{\Sigma \alpha_{ik} c_{ik}}{\Sigma c'_{ik}} = \frac{c'_{ia}}{\alpha_{1a} c_{1a}} \cdots = \frac{c'_{ia}}{\alpha_{ia} c_{ia}} = \frac{\Sigma c'_{ia}}{\Sigma \alpha_{ia} c_{ia}}, \tag{1a}$$

dazu kommen die beiden Elektroneutralitätsbedingungen

$$\Sigma c_{ik} = \Sigma c_{ia} \tag{2}$$

$$\Sigma c'_{ik} = \Sigma c'_{ia}, \tag{2a}$$

mit (1a) erhält man

$$\Delta^2 = \frac{\Sigma \alpha_{ik} c_{ik}}{\Sigma \alpha_{ia} c_{ia}} \tag{3}$$

und somit

$$E = RT \ln \sqrt{\frac{\Sigma \alpha_{ik} c_{ik}}{\Sigma \alpha_{ia} c_{ia}}}. \tag{3b}$$

Diese Formel ist die Erweiterung der von Michaelis für zwei Ionenpaare (loc. cit.) gegebenen Formel (7). Man sieht sofort, dass für einen Elektrolyten allein das Potential konstant, konzentrations-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 54 (1925).

[2]) Wieweit unter Einführung unserer Annahmen eine Darstellung durch Verteilungspotentiale möglich ist, wird a. a. O. erörtert werden.

unabhängig ist ($c_{ik} = c_{ia}$), während für Mischungen, je nach der Grösse der Ionenteilungskoeffizienten und je nach dem Verhältnis der Konzentrationen, wie bereits Michaelis und Fujita angegeben, verschiedene Möglichkeiten für die Abhängigkeit des Potentials von den einzelnen Ionenkonzentrationen sich ergeben.

Wir wollen diese Formel auf die von uns gefundenen Erscheinungen anwenden und haben daher folgende Ionenarten zu berücksichtigen: *H*, *Na*, *K*, *Ag*, *Zn* sowie NO_3, *Cl*, *OH* und *Si*. Das Glasanion (Silikation), das wir durch das Symbol *Si* andeuten, soll hier, wie bei den Ansätzen der Herren Gross und Halpern, als einwertiges Ion behandelt werden.

Wir schliessen zunächst *K*, *Ag*, *Cl* und *Zn* aus und haben sonach eine Lösung, die an Kationen lediglich *H* und *Na*, an Anionen NO_3, *OH* und *Si* enthält. Dann resultiert für das Potential

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{\alpha_H c_H + \alpha_{Na} c_{Na}}{\alpha_{OH} c_{OH} + \alpha_{Si} c_{Si} + \alpha_{NO_3} c_{NO_3}}. \tag{4}$$

Zunächst sieht man leicht, dass diese Gleichung bzw. die entsprechende für Δ nur eine andere Schreibweise der Formel (17) von Gross und Halpern ist,

$$\left(\frac{c'_{Na}}{c_{Na}}\right)^2 = \frac{\frac{L_4}{K_4 M_4} c_{OH}^2 + L_2 A \cdot \frac{c_{OH}}{c_{Na}} + \frac{L_6}{K_6 M_6} a c_{OH}}{c_{Na} c_{OH} + \frac{K_4 M_4 L_1}{L_4 M_1}} \left(= \frac{\alpha_{Na}^2}{\Delta^2}\right).$$

(Wir haben der Übersichtlichkeit halber dieselben Indizes wie oben verwendet, $A = c_{NaSi}$, ist die Konzentration des festen Silikates, $a = c_{NO_3}$)[1].

Die spezifischen Ionenteilungskoeffizienten sind bekanntlich in einfacher Weise durch die Dissoziationskonstanten in der flüssigen Phase *K*, die Dissoziationskonstanten desselben Elektrolyten in der festen Phase *L* und die Teilungskoeffizienten für das undissoziierte Molekül *M* auszudrücken:

$$\alpha_{ik} \alpha_{ia} = \frac{L_i}{K_i M_i}.$$

Es ist ja:

$$\begin{aligned} c_{ik} c_{ia} &= K_i c_{ka} \\ c'_{ik} c'_{ia} &= L_i c'_{ka} \\ c_{ka} &= M_i c'_{ka} \\ \frac{\alpha_{ik} c_{ik}}{c'_{ik}} &= \frac{c'_{ia}}{\alpha_{ia} c_{ia}}, \end{aligned}$$

[1] Siehe Gross und Halpern loc. cit. S. 427.

also

$$\frac{L_4}{M_4 K_4} = \alpha_{OH}\alpha_{Na}$$

$$\frac{L_6}{M_6 K_6} = \alpha_{NO_3}\alpha_{Na}$$

$$\frac{L_1}{M_1} = \alpha_H \alpha_{OH} K_1 = \alpha_H \alpha_{OH} c_H c_{OH}$$

$$L_2 A = L_2 c'_{NaSi} = \frac{L_2}{M_2} c_{NaSi} = \frac{L_2}{M_2 K_2} c_{Na} c_{Si} = \alpha_{Na}\alpha_{Si} c_{Na} c_{Si}.$$

Durch Einsetzen dieser Beziehungen in (17) oben erhält man unsere Gleichung (4) $\left(\text{bzw. den entsprechenden Ausdruck für } \frac{\alpha_{Na}^2}{A^2}\right)$.

Setzen wir nun in (4) analog zu Michaelis

$$\alpha_H \gg \alpha_{Na}, \quad \alpha_{OH} \gg \alpha_{Si}, \ \alpha_{NO_3},$$

so wird

$$E = RT \ln c_H \cdot \sqrt{\frac{\alpha_H}{\alpha_{OH} K_w}} \tag{4a}$$

und, entsprechend der Haberschen Theorie lediglich abhängig von H.

Ebenso könnte man

$$\alpha_H \ll \alpha_{Na}, \quad \alpha_{OH}, \alpha_{NO_3} \ll \alpha_{Si}$$

setzen und erhält so

$$E = RT \ln c_{Na} \sqrt{\frac{\alpha_{Na}}{\alpha_{Si} K_{Gl}}}, \tag{4b}$$

(wobei wir wieder, wie Gross und Halpern, näherungsweise

$$c_{Na} \cdot c_{Si} = K_{Gl}$$

gesetzt haben). Man könnte so auch die *Na*-Elektrode als ein Verteilungspotential deuten, wo eben ausser *Na* und *Si* keine anderen Ionen in die feste Phase übertreten.

Für diese einfachen Fälle genügen allerdings die bekannten Annahmen: leicht quellbares Glas ist eine *H*-Elektrode konstanten *H*-Gehaltes (Haber), Gläser, die nur die *Na*-Elektrodenfunktion geben, sind als feste Elektrolyte im Sinne von Haber und Beutner aufzufassen, deren *Na*-Gehalt konstant ist.

Die Formel (4) aber müsste gerade dem Sachverhalt entsprechen, dass ein und dasselbe Glas in saurer Lösung die *H*-Elektrodenfunktion, in *Na*-Lösung die *Na*-Elektrodenfunktion, in *Ag* die *Ag*-Elektrodenfunktion zeigt.

Wir wenden (4) an und setzen ausserdem α_{NO_3} so klein, dass das Glied mit c_{NO_3} zu vernachlässigen ist[1]). Dann ist

$$\Delta^2 = \frac{\alpha_H c_H + \alpha_{Na} c_{Na}}{\alpha_{OH}\frac{K_w}{c_H} + \alpha_{Si}\frac{K_{Gl}}{c_{Na}}}, \tag{4c}$$

wobei wir, wie oben $[c_{Na}]\cdot[c_{Si}] = K_{Gl}$ gesetzt haben. Man sieht sofort, dass eine Wiedergabe unserer Versuchsresultate unmöglich ist. In saurer Lösung in der die *H*-Elektrode, den Experimenten nach, resultieren muss, also: $\Delta^2 \sim c_H^2$ ist, für grosse c_H und kleine c_{Na} soll:

$$\alpha_H c_H \gg \alpha_{Na} c_{Na}$$
$$\alpha_{OH}\frac{K_w}{c_H} \gg \alpha_{Si}\frac{K_{Gl}}{c_{Na}}.$$

In neutraler oder alkalischer *Na*-Lösung, also für $\Delta^2 \sim c_{Na}^2$ und für grosse c_{Na} und kleine c_H soll:

$$\alpha_H c_H \ll \alpha_{Na} c_{Na}$$
$$\alpha_{OH}\frac{K_w}{c_H} \ll \alpha_{Si}\frac{K_{Gl}}{c_{Na}}.$$

Es müsste also

$$\alpha_{OH}\frac{K_w}{c_H} \ll \alpha_{Si}\frac{K_{Gl}}{c_{Na}}$$

für $c_H \ll c_{Na}$ und

$$\frac{\alpha_{OH} K_w}{c_H} \gg \alpha_{Si}\frac{K_{Gl}}{c_{Na}}$$

für $c_H \gg c_{Na}$ sein. Das aber ist unmöglich.

Man sieht dies vielleicht noch deutlicher, wenn man die c der Grössenordnung nach einsetzt.

Saure Lösung:

$$\alpha_H\cdot 10^{-1} \gg \alpha_{Na}\cdot 10^{-7} \qquad \alpha_H \gg \alpha_{Na}\cdot 10^{-6} \qquad \alpha_{OH}\cdot 10^{-13} \gg \alpha_{Si}\frac{K_{Gl}}{10^{-7}} \qquad \alpha_{OH} \gg \alpha_{Si}K_{Gl}\cdot 10^{20}$$

$$10^{-13}\cdot 10^{-7} \ll \frac{K_4M_4L_1}{L_4M_1} \qquad 10^{-20} \ll \frac{K_4M_4L_1}{L_4M_1} \qquad \frac{L_4}{K_4M_4}10^{-20} \gg L_2A \qquad \underline{\frac{L_4}{K_4M_4} \gg L_2A\cdot 10^{20}}$$

Alkalische Lösung:

$$\alpha_H\cdot 10^{-13} \ll \alpha_{Na}\cdot 10^{-1} \qquad \alpha_H \ll \alpha_{Na}\cdot 10^{12} \qquad \alpha_{OH}\cdot 10^{-1} \ll \alpha_{Si}\frac{K_{Gl}}{10^{-1}} \qquad \alpha_{OH} \ll \alpha_{Si}K_{Gl}\cdot 10^{2}$$

$$10^{-1}\cdot 10^{-1} \gg \frac{K_4M_4L_1}{L_4M_1} \qquad 10^{-2} \gg \frac{K_4M_4L_1}{L_4M_1} \qquad \frac{L_4}{K_4M_4}10^{-1} \ll L_2A\cdot 10 \qquad \underline{\frac{L_4}{K_4M_4} \ll L_2A\cdot 10^{2}}$$

(Wir haben die Bedingungen in je einer oberen Zeile in unserer Schreibweise, in der entsprechenden darunterstehenden Zeile in der Schreibweise der Herren Gross und Halpern ausgedrückt.)

[1]) Entsprechend Gleichung (19) von Gross und Halpern.

Die Bedingungen für den *H*- und *Na*-Teilungskoeffizienten sind also wohl miteinander verträglich, dagegen sind die Bedingungen für den *OH*- und *Si*-Koeffizienten miteinander unverträglich.

Ganz abgesehen von diesem Widerspruch wäre es auch unmöglich das Bestehen der *Ag*-Elektrode zu deuten.

Die Herren Gross und Halpern haben offenbar übersehen, dass ein und dasselbe Glas in saurer Lösung die *H*-Elektrode (aber nicht die *Na*-Elektrode) und in alkalischer Lösung die *Na*-Elektrode zeigt; es ist nicht allein die Bedingungsgleichung für den Nenner (18) und (23) zu ändern, sondern auch die für den Zähler.

Was die von den Autoren gegebene Kritik unseres Deutungsversuches betrifft, so stellen wir fest: es ist unrichtig, dass wir die Gläser als Mischelektroden konstanten Lösungsdruckes aufgefasst haben; wir haben ausdrücklich immer wieder darauf hingewiesen, dass die Gläser als Mischelektroden variablen Lösungsdruckes aufzufassen sind. Dass trotzdem nach Sättigung der Grenzphase an einer Ionenart die Elektrodenfunktion praktisch die einer einfachen reversiblen Elektrode sein kann, ist aus den bekannten Ausdrücken für das Potential von Mischelektroden herzuleiten. Was die Behauptung betrifft, wonach es theoretisch unzulänglich sei, anzunehmen, „dass die adsorbierten Ionen das Potential bestimmen", so könnte man nach dieser Formulierung vermuten, dass wir in unzulässiger Weise Phasengrenzpotentiale und Adsorptionspotentiale verwechselt hätten. Tatsächlich haben wir, wie aus den eingangs angestellten Erörterungen zu ersehen ist, lediglich das Zustandekommen der Sättigung der gemischten Phase auf Ionenaustausch zurückgeführt und dies kurz Austauschadsorption genannt.

Was endlich die Bemerkung betrifft, wonach unsere Annahme nicht imstande sei, den alkalischen Teil der Haberkette wiederzugeben so haben wir ausdrücklich darauf hingewiesen (S. 393 unserer eingangs zitierten Arbeit), „dass es möglich ist, dass bei leicht angreifbaren Gläsern eine fest haftende Wandschicht an der Oberfläche ausgebildet wird, die dann als reversible *H*- bzw. *OH*-Elektrode aufgefasst werden kann". Solche Gläser werden natürlich im ganzen Bereich der *H*-Ionenkonzentration wie eine *H*-Elektrode fungieren.

Falls keine Ionen hinzugesetzt werden, die das Potential in entgegengesetztem Sinne wie die Verminderung der *H*-Ionen beeinflussen, muss aber nach unserer Auffassung auch an schwer angreifbaren Gläsern, bei Verminderung der *H*-Ionenkonzentration, ein Negativer-

werden des Glases zu beobachten sein, nur ist die Änderung der Potentialdifferenz dem variablen Lösungsdruck der *H*-Elektrode entsprechend kleiner als an einer metallischen *H*-Elektrode.

Zusammenfassung.

Es werden in Kürze die Ergebnisse der vom Verfasser und seinen Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen über die elektrischen Phasengrenzkräfte an der Grenze Glas—wässerige Lösung mitgeteilt und gezeigt, dass die dabei auftretenden Erscheinungen so zu deuten sind, dass a) die Gläser selbst als feste Elektrolyte aufzufassen sind, deren Ionen potential-bestimmend sind und b) dass durch Ionenaustausch eine gemischte feste Phase zustande kommt, die je nach der Zusammensetzung und Konzentration der Lösung verschiedene Elektrodenfunktionen zeigen kann.

Ein und dasselbe Glas zeigt bei bei *Na*-Zusatz in neutraler oder in alkalischer Lösung das Verhalten einer *Na*-Elektrode, bei Säurezusatz das einer *H*-Elektrode und bei *Ag*-Zusatz in neutraler Lösung das einer *Ag*-Elektrode.

Es wird gezeigt, dass die von den Herren Gross und Halpern gegebene Formel für das Mischpotential an Phasengrenzen in einfacherer Weise anschliessend an Michaelis und Fujita erhalten werden kann (unter Berücksichtigung der Ionen der festen Phase) und gezeigt, dass diese aus dem Verteilungssatz folgende Formel mit unseren experimentellen Ergebnissen an Gläsern durch blosse Annahmen über die spezifischen Ionenteilungskoeffizienten nicht in Einklang zu bringen ist.

Die von den Herren Gross und Halpern aufgestellte Behauptung dass ihre Formel sämtliche Beobachtungsreihen, sowie auch etwaige Zwischenstufen beherrsche, ist daher unzutreffend. Die von den Autoren an unserem Deutungsversuch geübte Kritik wird als irrig und missverständlich zurückgewiesen.

Wien, I. physikalisches Institut der Universität.
Januar 1925.

Gleichgewichte im System Zinksulfat-Wasser.

Von

Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 2. 25.)

1. Im Zusammenhang mit der Entwicklung der Theorie der sogenannten „Umwandlungselemente“ wurde vor etwa 25 Jahren von Ernst Cohen[1]) eine Reihe von Löslichkeitsversuchen am System Zinksulfat-Wasser ausgeführt bei Temperaturen zwischen — 5° C. und der Umwandlungstemperatur

$$ZnSO_4 . 7\,H_2O \rightleftarrows ZnSO_4 . 6\,H_2O + H_2O.$$

Diese Bestimmungen, welche in nachstehender Tabelle 1 zusammengefasst sind, stimmten mit denjenigen, welche Callendar und Barnes[2])

Tabelle 1.

Temp. in Grad	Löslichkeit des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$				Löslichkeit des $ZnSO_4 . 6\,H_2O$			
	Erste Bestimmung	Zweite Bestimmung	Mittel Cohen	Callendar u. Barnes	Erste Bestimmung	Zweite Bestimmung	Mittel Cohen	Callendar u. Barnes
— 5	39·33	39·27	33·30	—	47·08	—	47·08	—
0·1	41·94	41·92	41·93	41·85	49·53	49·44	49·48	—
9·1	47·11	47·07	47·09	46·96	—	54·20	54·20	—
15·0	50·83	50·94	50·88	50·74	57·09	57·20	57·15	—
25·0	57·94	57·87	57·90	57·95	63·74	—	63·74	63·74*
30·0	—	—	—	61·92	65·80	65·84	65·82	65·65*
35·0	66·59	66·63	66·61	66·61	67·99	—	67·99	67·94*
39·0	70·00	70·09	70·05	70·05	—	70·08	70·08	70·02*

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 179 (1900).

[2]) Proc. Roy. Soc. London **62**, 117 (1897).

um jene Zeit ausgeführt hatten, überein. Letztere umfassten gleichfalls das Temperaturintervall zwischen der Umwandlungstemperatur (39°) und 50° C. Seitens Cohen wurde damals darauf hingewiesen, dass die Löslichkeitskurve des Heptahydrats des Zinksulfats sich zwischen — 5° und 39° mittels der Gleichung:

$$L_1 = 41{\cdot}80 + 0{\cdot}522\,t + 0{\cdot}00496\,t^2 \qquad (1)$$

darstellen lässt, während die Messungen von Callendar und Barnes für das Hexahydrat zwischen 39° und 50° mittels der Gleichung

$$L_2 = 59{\cdot}34 + 0{\cdot}0054\,t + 0{\cdot}00695\,t^2 \qquad (2)$$

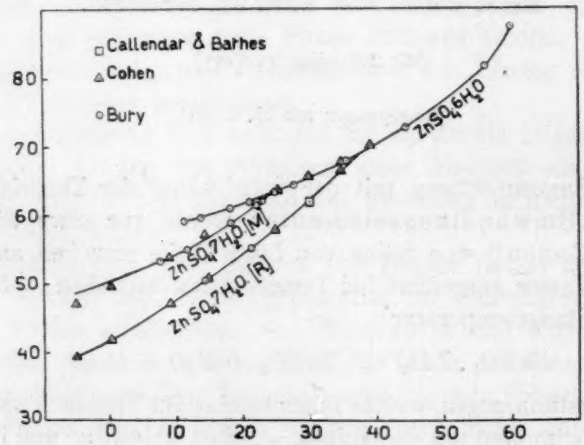

Fig. 1.

beschrieben werden können. Die mit einem * verzeichneten Werte sind nach dieser Gleichung berechnet worden. In beiden Gleichungen ist L die Anzahl Gramme $ZnSO_4$, welche bei $t°$ in 100 g Wasser gelöst sind.

Ausserdem wurde von Cohen betont, dass die Kurve (2) die Löslichkeit des Hexahydrats bis 25° C. gut darstellt.

2. In einer vor kurzem von Charles R. Bury veröffentlichten Arbeit[1]) wurde das Studium des Gleichgewichts im System Zinksulfat-Wasser aufs neue zur Hand genommen. Seine Ergebnisse, welche in Fig. 1 dargestellt sind, lassen sich folgendermassen zusammenfassen: Zwischen 40 und 50° ist der Anschluss an die Werte von Callendar und Barnes befriedigend. Die von Cohen zwischen 39 und 25°

[1]) Journ. Chem. Soc. London **125**, 2538 (1924).

(metastabiles Gebiet des Hexahydrats) erhaltenen Werte stimmen mit denen Burys überein.

Unterhalb 25° liegen die Cohenschen Werte der Löslichkeit des Hexahydrats auf einer anderen Kurve als die, welche von Bury für das Hexahydrat gefunden wurde.

Unterhalb 11° wandelt sich das Hexahydrat spontan und in irreversibler Weise in das monokline Heptahydrat um. Letzteres lässt sich am bequemsten darstellen mittels spontaner Kristallisation übersättigter Lösungen bei etwa — 10°. Die von Bury für die Löslichkeit dieses monoklinen Heptahydrats gefundenen Werte schliessen sich zwischen 7 und 23° eng an diejenigen an, welche Cohen in diesem Temperaturintervall für das Hexahydrat angibt[1]). Das monokline Heptahydrat ist bei allen Temperaturen metastabil in bezug auf das rhombische Heptahydrat. Bei 24·8° ± 0·3 wandelt sich nach Bury das (metastabile) monokline Heptahydrat in das (metastabile) Hexahydrat um.

3. Wir bemerken hierzu, dass bereits Schröder[2]), später Lecoq de Boisbaudran[3]) und auch Stortenbeker[4]) das monokline Heptahydrat beschrieben haben.

4. Wir werden nun in erster Linie auf anderem Wege, als es seitens Bury geschah, den Nachweis liefern, dass dessen Mitteilung, die wir oben gesperrt wiedergaben, völlig richtig ist, dass somit Cohen nicht, wie er glaubte, in dem ganzen Temperaturintervall — 5 bis 39 und 50° die Löslichkeit des Hexahydrats ermittelt hat, sondern dass in einem Teil dieses Intervalls (— 5° bis etwa 23°) ein anderes Hydrat und zwar sehr wahrscheinlich das metastabile Heptahydrat als Bodenkörper zugegen gewesen ist.

5. Diesen Nachweis, welcher sich, wie sich zeigen wird, sehr scharf führen lässt, entnehmen wir der Abhandlung Cohens: „Eine neue Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen“[5]). Mittels einer Kohlrauschschen Tauchelektrode wurde in einem eigens dazu konstruierten Apparat zwischen — 5° und + 50° der elektrische Widerstand von Zinksulfatlösungen ermittelt, die bei jenen Temperaturen gesättigt waren.

---

[1]) Sperrdruck von uns. C. und M.
[2]) Lieb. Ann. **109**, 35 (1899).
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. (4) **18**, 266 (1869).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 60 (1897).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 164 (1899).

Das Ergebnis dieser Messungen ist in Tabelle 2 sowie in Fig. 2 wiedergegeben, die wir Cohens Abhandlung entnehmen.

Tabelle 2.

Temperatur in Grad	Widerstand der Lösung	
	gesättigt in bezug auf $ZnSO_4 . 7\,H_2O$	gesättigt in bezug auf $ZnSO_4 . 6\,H_2O$
— 5·0	445·9	524·1
0·0	384·2	452·2
5·0	337·0	396·3
9·0	305·7	360·3
15·0	271·6	315·5
25·0	236·4	274·2
30·0	225·1	248·8
35·0	218·5	228·3
39·0	215·0	215·0
45·0	—	200·1
50·0	—	191·1

In Fig. 2 beziehen sich die Teile *CB* bzw. *BA'* auf das Hexahydrat, *BA* auf das Heptahydrat.

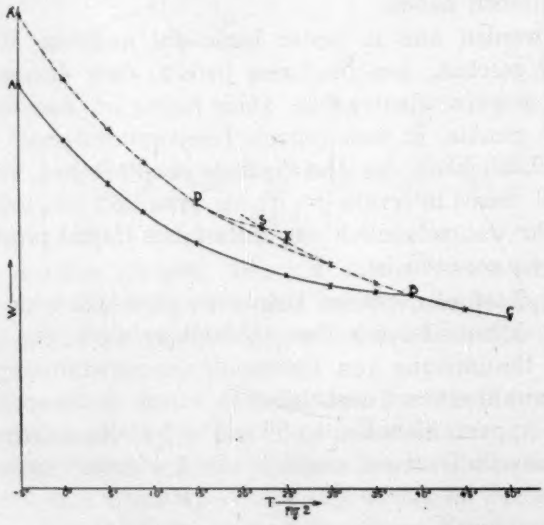

Fig. 2.

Offenbar fällt der Wert des gemessenen Widerstandes (Punkt *X*), welcher sich nach Tabelle 2 bei 25° auf das bei jener Temperatur metastabile Hexahydrat bezieht, ausserhalb der Kurve *BA'*, und da diese

Abweichung die Beobachtungsfehler stark überschreitet, erhebt sich die Frage, ob die Punkte, welche der Versuch zwischen A' und C ergeben hat, tatsächlich einer kontinuierlich verlaufenden Kurve angehören, oder ob es sich hier um zwei Kurven handelt, von denen eine den Punkt X enthält.

6. Um dies näher zu untersuchen, haben wir den folgenden Weg eingeschlagen: Macht man den Versuch, eine Kurve ausfindig zu machen, welche in dem Temperaturintervall 25 bis 50° C. die gemessenen Widerstände als Temperaturfunktion darstellt bei Lösungen, bei welchen das Vorhandensein von $ZnSO_4 . 6 H_2O$ als Bodenkörper angenommen wurde, so stellt sich heraus, dass dies möglich ist. Man findet nämlich mittels der Werte der Tabelle 2, erste und dritte Kolumne, nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$W_2 = 460{\cdot}0 - 9{\cdot}51\, t + 0{\cdot}0828\, t^2. \qquad (3)$$

Aus nachstehender Tabelle 3 ersieht man (Kolumne 4), dass die Gleichung (3) die Beobachtungen in diesem Temperaturintervall tatsächlich sehr genau darstellt.

Tabelle 3.

Temperatur in Grad	W_2 gef.	W_2 ber.	W_2 ber. — W_2 gef.
25·0	274·2	274·0	− 0·2
30·0	248·8	249·1	+ 0·3
35·0	228·3	228·5	+ 0·2
39·0	215·0	215·0	± 0·0
45·0	200·1	199·7	− 0·4
50·0	191·1	191·4	+ 0·3

Da die betreffenden Widerstandsmessungen nach Kohlrausch ausgeführt waren unter Verwendung eines Messstabes von 1000 mm, so entspricht eine Differenz von 1 mm in der Mitte der Skala einer Widerstandsdifferenz um 0·4 %. Eine derartige Abweichung wird indes, wie sich aus der letzten Kolumne der Tabelle 3 ergibt, niemals erreicht.

Versucht man dagegen mittels der gemessenen Werte des Widerstandes, in Tabelle 2, Kolumne 3 aufgeführt, eine Kurve zu berechnen für das Temperaturintervall − 5 bis + 25° C., in welche man den Punkt X aufnimmt, so treten Abweichungen zwischen den Werten, die diese Kurve liefert und den experimentell ermittelten auf, die weit ausserhalb der Versuchsfehler liegen. Lässt man den Punkt X ausser Betracht und berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate eine

Kurve unter Zugrundelegung der Werte der Tabelle 2 (Kolumne 3) zwischen — 5 und + 15° C., so ergibt sich für die Kurve die Gleichung:

$$W_1 = 453{\cdot}8 - 12{\cdot}70\,t + 0{\cdot}2354\,t^2, \qquad (4)$$

welche, wie die Tabelle 4 zeigt, die Beobachtungen tatsächlich gut beschreibt.

Tabelle 4.

Temperatur in Grad	W_1 gef.	W_1 ber.	W_1 ber. — W_1 gef.
— 5·0	524·1	523·2	— 0·9
0·0	452·2	453·8	+ 1·6
5·0	396·3	396·2	— 0·1
9·0	360·3	358·6	— 1·7
15·0	315·5	316·2	+ 0·7

Berechnet man nach Gleichung (4) den Wert des Widerstandes bei 25·0°, so findet man dafür einen Wert, der weit von dem experimentell bestimmten abweicht (berechnet 283·2 gegen gefunden 274·2).

7. Die Kurven (3) und (4) beziehen sich somit auf die gesättigten Lösungen von zwei verschiedenen Stoffen (Bodenkörpern).

Berechnet man die Temperatur des Schnittpunktes S der Kurven (3) und (4), so findet man dafür 22·5° C.

Überlegt man sich nun, dass Burys Werte der Löslichkeit des monoklinen $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ zwischen 7 und 23° zusammenfallen mit denjenigen, die Cohen für das $ZnSO_4 . 6\,H_2O$ in diesem Temperaturintervall angibt, dass ferner Bury als Temperatur des Schnittpunktes der Kurven, die sich auf das monokline $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ bzw. $ZnSO_4 . 6\,H_2O$ beziehen, 24·8° ± 0·3 fand, während unsere Kurven (3) und (4) sich bei 22·5° schneiden, so wird es wohl ausserordentlich wahrscheinlich, dass die Kurve (4) sich auf das monokline $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ bezieht und nicht, wie Cohen seinerzeit glaubte, die Verlängerung der Kurve (3) darstellt, sich somit auch nicht auf $ZnSO_4 . 6\,H_2O$ bezieht.

Hätte Cohen seinerzeit den Bodenkörper untersucht, welcher in seinem Apparat bei den Bestimmungen zwischen — 5 und + 25° zugegen war, so hätte er bemerken müssen, dass er das monokline (metastabile) Hydrat des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ in Händen hatte.

8. Die Buryschen Untersuchungen liefern uns somit einerseits eine Erklärung der Tatsache, dass der von Cohen bei den Widerstandsmessungen gefundene Punkt X völlig ausserhalb der Widerstandskurve fällt, während andererseits der jetzt erreichte Standpunkt uns zeigt, dass jene Widerstandsmessungen sowie auch die Löslichkeits-

bestimmungen von Cohen sich mit den Ergebnissen Burys in guter Übereinstimmung befinden, falls man die Löslichkeits- und Widerstandswerte, welche Cohen unterhalb 25° fand, dem (metastabilen) monoklinen Hydrat des $ZnSO_4 . 7 H_2O$ zuschreibt, statt dem (metastabilen) $ZnSO_4 . 6 H_2O$.

9. Das oben Mitgeteilte dürfte zur Genüge dartun, wie wichtig es auch ist, „nicht stimmende" Ergebnisse bei der Wiedergabe von Versuchsdaten zu erwähnen. In dem hier erörterten Falle war es gerade die Erwähnung des Punktes X (Fig. 2), welche eine Kontrolle des auf anderem Wege erhaltenen Versuchsmaterials ungemein erleichterte.

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass die von Bury mittels Löslichkeitsversuchen studierten Gleichgewichte im System Zinksulfat-Wasser eine vollständige Erklärung liefern für die seinerzeit von Ernst Cohen auf gleichem Wege sowie durch Widerstandsmessung erzielten Resultate.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
Februar 1925.

Die Löslichkeitskurven des Zinksulfats.

Von

Ernst Cohen und C. W. G. Hetterschij.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 2. 25.)

1. Die Veröffentlichung nachstehender Zeilen an dieser Stelle findet ihren Grund in der Tatsache, dass auch die neuesten physikalisch-chemischen Tabellenwerke die Ergebnisse unserer Löslichkeitsbestimmungen am Zinksulfat, welche bereits vor neun Jahren mit besonderer Sorgfalt ausgeführt wurden, nicht enthalten. Es ist dies wohl der Tatsache zuzuschreiben, dass die betreffende Arbeit bisher nur in holländischer Sprache zur Veröffentlichung gelangte[1]).

2. Im Jahre 1900 wurden von Ernst Cohen im Zusammenhang mit der Entwicklung der Theorie der „Umwandlungselemente" Löslichkeitsbestimmungen am System Zinksulfat-Wasser ausgeführt, welche innerhalb sehr enger Grenzen die nämlichen Werte lieferten, wie die von Callendar und Barnes[2]) kurz vorher ausgeführten Messungen. Gelegentlich einer Untersuchung über die Thermodynamik des Clarkschen Normalelements, welche 1916 von Cohen und R. T. A. Mees ausgeführt wurde, wurden auch die Löslichkeitsbestimmungen am Zinksulfat, welche bei den betreffenden Berechnungen eine Rolle spielen, wiederholt. Dies geschah auf Grund folgender Überlegungen: Kurz nach den Veröffentlichungen von Cohen und von Callendar und Barnes war von W. Euler[3]) ein neues analytisches Verfahren zur Bestimmung des Zinks als Sulfat ausgearbeitet worden. Dabei stellte sich heraus, dass die Bestimmung als $ZnSO_4 . 1 H_2O$, ein Salz, welches

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam 28. April 1916.

[2]) Proc. Roy. Soc. London **62**, 117 (1897).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 146 (1900).

sich beim Einengen wässeriger Zinksulfatlösungen bei 100° bildet, Ergebnisse liefert, die stets etwa um 0·4% zu hoch ausfallen. Wird dagegen dieses Salz vorsichtig auf einem eigens dazu konstruierten Ringbrenner erhitzt, so bildet sich nach kurzer Zeit quantitativ das Anhydrid. Da nun sowohl Callendar und Barnes wie auch Cohen das in gesättigter Lösung vorhandene Sulfat durch Eindampfen auf dem Wasserbade bei 100° ermittelt hatten, liess sich voraussehen, dass ihre Bestimmungen, die untereinander bis auf etwa 0·1% übereinstimmten, tatsächlich einen um etwa 0·4% zu hohen Gehalt an $ZnSO_4$ geliefert hatten. Neubestimmung erschien also erwünscht.

3. Zunächst haben wir uns davon überzeugt, dass das Eulersche Verfahren tatsächlich sehr genau ist. Zu diesem Zwecke wurde eine gewisse Menge „Zink Kahlbaum", welches sich in einem Platintiegel befand, in reinster verdünnter Schwefelsäure zur Auflösung gebracht. In 100 g unseres Metalls liessen Verunreinigungen sich nicht nachweisen. Nachdem die Lösung auf dem Wasserbade bei etwa 100° eingeengt war (20—24 Stunden), erhitzten wir den Rückstand nach Eulers Vorschrift auf dem von ihm beschriebenen Ringbrenner bis zu konstantem Gewicht. So wurde gefunden:

a) 0·6218 g Zink lieferten 1·5362 g $ZnSO_4$.
Theoretisch[1]): 1·5356, somit 0·04% zu hoch.

b) 0·5601 g Zink lieferten 1·3839 g $ZnSO_4$.
Theoretisch: 1·3832, somit 0·05% zu hoch.

4. Über die Löslichkeitsbestimmungen sei folgendes bemerkt: Das verwendete Zinksulfat war ein reines Präparat, welches wir zweimal umkristallisierten. Damit beschickte Clarkelemente ergaben bei den betreffenden Temperaturen den richtigen Wert der EK.

Die gesättigten Lösungen stellten wir her durch Schütteln in Flaschen, welche in einem Thermostaten nach Noyes[2]) rotiert wurden. Sämtliche Werte wurden in Doppelversuchen erhalten; in dem einen Versuch wurde das Gleichgewicht von niederer Temperatur aus, in dem anderen von höherer Temperatur aus erreicht. Die erste Probenahme erfolgte jedesmal nach 2 Stunden, die zweite nach 3 Stunden Schüttelzeit.

Zwecks Vermeidung einer Verdampfung des Lösungsmittels bei der Probenahme verwendeten wir die früher[3]) von Ernst Cohen, Katsuji Inouye und C. Euwen beschriebene Vakuumpipette.

---

[1]) $Zn = 65·37$; $S = 32·06$; $O = 16$; $H = 1·88$.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 606 (1892).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1910).

Die gesättigte Lösung überführten wir in einen gewogenen Platintiegel und verfuhren weiter, wie oben beschrieben wurde.

Das verwendete Thermometer war in $^5/_{100}$ Grad geteilt; wir verglichen es mit einem in $^1/_{10}$ Grad geteilten Normalinstrument, das von der Physik.-Techn. Reichsanstalt in Charlottenburg geeicht war.

Die betreffenden Temperaturen wurden „aus der Hand" konstant gehalten; dies war möglich, da die Schüttelzeit (ausser in einem einzigen Falle, in dem wir einen Thermoregulator verwendeten) niemals länger als 3 Stunden war. Durch Zusatz von warmem, bzw. kaltem Wasser zu dem Wasser des Thermostaten war es möglich, die Temperatur innerhalb weniger Tausendstel Grad konstant zu halten.

5. Unsere Tabelle 1 enthält die Versuchsdaten. Dieselben sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Diese Figur enthält eine photographische Reproduktion der Kurve, welche auf Millimeterpapier (1° = 20 mm, 1 Gewichtsteil $ZnSO_4$ in 100 Wasser = 10 mm) aufgetragen war.

Tabelle 1.

Temperatur in Grad	Gewicht der Lösung in g	Gewicht des $ZnSO_4$ in g	g $ZnSO_4$ in 100 g Wasser	g $ZnSO_4$ in 100 g Wasser Mittel	Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol $ZnSO_4$
0·0	3·8555	1·1323	41·58	41·61	21·531
0·0	2·9988	0·8816	41·64		
5·0	6·4045	1·9692	44·39	44·41	20·174
5·0	3·4301	1·0551	44·43		
10·0	6·0245	1·9332	47·25	47·25	18·961
10·0	3·3613	1·0783	47·24		
15·0	3·3882	1·1341	50·31	50·34	17·797
15·0	3·3441	1·1204	50·38		
18·0	2·6394	0·9097	52·59	52·54	17·052
18·0	2·8324	0·9756	52·48		
25·0	3·3291	1·2153	57·49	57·45	15·595
25·0	3·1783	1·1591	57·40		
30·0	5·8603	2·2274	61·31	61·30	14·615
30·0	5·6216	2·1365	61·30		
35·0	3·2023	1·2758	66·22	66·17	13·539
35·0	2·4910	0·9915	66·12		
37·0	2·6767	1·0846	68·12	68·11	13·154
37·0	2·8805	1·1668	68·09		
39·0	3·3237	1·3632	69·53	69·57	12·878
39·0	2·9070	1·1931	69·61		
45·0	3·4382	1·4517	73·08	73·02	12·269
45·0	3·7797	1·5943	72·95		
50·0	3·1520	1·3637	76·26	76·22	11·754
50·0	4·0003	1·7296	76·17		
55·0	3·2271	1·4343	80·00	79·95	11·206
55·0	3·1174	1·3845	79·89		

6. Zu der Tabelle ist noch folgendes zu bemerken: Die Bestimmungen bei 30·0° wurden von Herrn C. J. Kruisheer ausgeführt; die Schüttelzeit bei diesen Versuchen war 20 bzw. 44 Stunden. Die von ihm erhaltenen Werte fallen genau in die von uns gefundene Kurve. Versuche von Cohen und Mees bei 18·0° ausgeführt, lieferten den Wert 52·37, einen Wert, der etwas besser in die Kurve passt als der in der Tabelle verzeichnete.

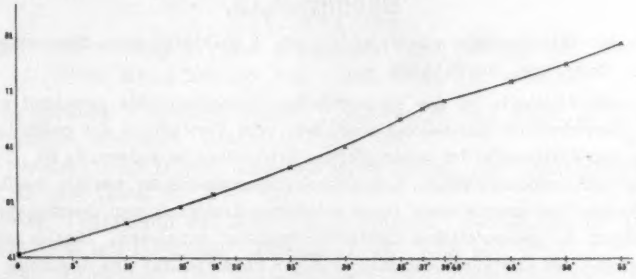

Fig. 1.

7. Der Schnittpunkt der beiden Kurven liegt bei 37·9°, während die älteren Bestimmungen von Cohen und die von Callendar und Barnes 39·0° als Umwandlungstemperatur des $ZnSO_4 . 7H_2O$ in $ZnSO_4 . 6H_2O$ ergeben hatten.

Unsere Tabelle 2 enthält eine Übersicht über die auf verschiedenen Wegen gefundenen Werte der Umwandlungstemperatur.

Tabelle 2.

Umwandlungstemperatur in Grad	Befolgtes Verfahren	Beobachter
37·9	Löslichkeitsbestimmung	Cohen und Hetterschij
38·1—38·2	Dilatometer	Cohen, Inouye und Euwen
38·07	Dilatometer	Valeton
38·10	Umwandlungselement dritter Art	Cohen, Inouye und Euwen
38·12	Umwandlungselement vierter Art	Cohen, Inouye und Euwen

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium 1916—1925.

Bücherschau.

Lehrbuch der Mineralogie von Paul Niggli. I. Teil: Allgemeine Mineralogie. Zweite Auflage. Bornträger, Berlin 1924.

Der erste Abschnitt ist der geometrischen Kristallographie gewidmet und enthält in kurzer übersichtlicher Darstellung alles, was zum Verständnis der geometrischen Beschreibung und Systematik der mannigfachen Kristallformen notwendig ist. Nach kurzer Schilderung der goniometrischen Kristallbeobachtungsmethode werden ausführlich die einzelnen Symmetrieelemente samt ihren möglichen Kombinationen durchbesprochen und die Grundlagen der geometrischen Kristallbeschreibung entwickelt. Hieran schliesst sich eine Darstellung der Kristallprojektionen und der Formenlehre; den Abschluss bildet eine Übersicht über die 32 Kristallklassen, welche eine grosse Zahl von Substanzen als Beispiele für die reale Bedeutung der vorangegangenen geometrischen Erörterungen bringt, und dadurch dem Leser bereits hier einen engen Kontakt mit der Vielheit der Naturformen vermittelt.

Im zweiten Abschnitt — Kristallphysik — werden zunächst das elastische und plastische Verhalten der Kristalle sowie die Erscheinungen der Festigkeit besprochen und dann eine Darstellung der Kristalloptik gegeben, welche unter Voraussetzung geringer mathematischer Kenntnisse an der Hand zahlreicher Figuren den Leser in diesen komplizierten Teil der Kristallphysik einführt. Den Abschluss bildet eine Übersicht über die Methoden der röntgenographischen Kristallstrukturbestimmung.

Die Kristallochemie wird durch eine ausführliche Besprechung der Beziehungen zwischen den polymorphen Modifikationen eingeleitet, wobei insbesondere die bereits röntgenographisch untersuchten Strukturen als Beispiele herangezogen werden. Hieran schliesst sich die Darstellung der Mischkristalle sowie der Erscheinungen, welche das Wachstum und die Auflösung von Kristallen begleiten.

Das Buch — nunmehr in zweiter Auflage erschienen — füllt in vorbildlicher Weise die Lücke aus, welche zwischen den Darstellungen rein beschreibender Form und den deduktiv gehaltenen Büchern über Kristallphysik klaffte und die um so empfindlicher war, als für den experimentell an der Erforschung des festen Aggregatzustandes Arbeitenden sowohl spezielle Materialkenntnisse, als auch das Verständnis und die Übersicht über die zur Verfügung stehende Systematik und Methodik unerlässlich ist. Physiker, Chemiker und Mineralogen werden in gleicher Weise Nutzen aus seiner Lektüre ziehen.

H. Mark.

Sachregister zu Band 101—115.

Jahreszahlen.
1922: Band 101 und 102. 1923: Band 103 bis 107.
1924: Band 108 bis 113. 1925: Band 114 und 115.

Absorption, optische A. gelöster Salze. *v. Halban, H.* und *Ebert, E.* **112**, 321.
Abspaltungsregel, Michaels. *Smith, L.* **102**, 359.
Acetaldehydammoniak, Gitter, Zusammengehörigkeit der Acetaldehydmolekeln. *Hassel, O.* und *Mark, H.* **111**, 357.
Acetessigester, Tautomerie und Absorptionsspektren. *Grossmann, P.* **109**, 305.
Aceton, Reaktion mit Glykolen. *Hermans, P. H.* **113**, 337.
Acetylaceton, Tautomerie des Acetessigesters und Absorptionsspektren. *Grossmann, P.* **109**, 305.
Acrolein, Dampfspektra. *Lüthy, H.* **107**, 285.
Additionsregel, Michaels. *Smith, L.* **102**, 359.
Adhäsionskräfte in Lösungen. Verteilung von Stoffen zwischen zwei Phasen. III. *Schilow, N.* und *Lepin, E.* **101**, 353.
— IV. *Wosnessensky, S.* **104**, 46.
Adsorbierte Stoffe, Zustandsgleichung. *Volmer, M.* **115**, 253.
Adsorption, Gibbsscher Satz. *Herzfeld, K. F.* **107**, 74.
— Osmotischer Druck und Quellungsdruck. *Polanyi, M.* **114**, 387.
— Phasengrenzkräfte. *Frumkin, H.* **109**, 34.
— *Schelte, F.* **114**, 394.
— *Schmidt, G. C.* und *Durau, F.* **108**, 128.
Adsorptionsberechnungen. *Berényi, L.* **105**, 27.
Adsorptionsgleichgewicht, Hydrolyse. *Kosakewitsch, P. P.* **108**, 281.
Adsorptionsisotherme. *Reichinstein, D.* **107**, 119.
Affinität, Mass der chemischen. *Wegscheider, R.* **106**, 18.
— chemische, kinetische Begründung. *Syrkin, J. K.* **106**, 243.
Aktivitätskoeffizienten, Thermodynamik. *Bjerrum, N.* **104**, 406.
Alaune, Beitrag zur Kenntnis. *Müller, F.* **112**, 161.
Alkalimetallhalogenide, Thermische Ausdehnung bei tiefen Temperaturen. *Henglein, F. A.* **115**, 91.
Alkohol-Wassergemische, Kompressibilität. *Moesveld, A. L. Th.* **105**, 450.
Amalgame, Röntgenuntersuchung. *v. Simson, C.* **109**, 183.
Ameisensäure, I. Gravimetrische Bestimmung. *Auerbach, P.* und *Zeglin, H.* **103**, 161.
— II. Elektrolytische Dissoziation. *Auerbach, P.* und *Zeglin, H.* **103**, 178.
— Reaktion Manganat-. *Holluta, J.* **102**, 32.
Aminosäure, Hydrolyse durch Kohle. *Wunderly, K.* **112**, 175.

Aminosäuren, Konstitution der Ampholyte und ihre Dissoziationskonstanten. *Bjerrum, N.* **104**, 147.
Ammonchlorid, Gleichgewicht. *Osaka Yukichi* und *Ando Kinji.* **110**, 786.
Ammoniak, Dampfdruck. *Karwat, E.* **112**, 486.
— Einwirkung auf aromatische Aldehyde. *Dobler, F.* **101**, 1.
— I. Wärmekapazität. *Wrewsky, M.* und *Kaigorodoff, A.* **112**, 83.
— II. Bildungswärme. *Wrewsky, M.* und *Sawaritzky, N.* **112**, 90.
— V. Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit wässeriger Lösungen. *Wrewsky, M.* **112**, 117.
Ammoniumnitrat, Spezifische Wärme. *Cohen, E., Moesveld, A. L. Th.* und *Helderman, W. D.* **112**, 135.
Ampholyte der Aminosäuren und ihre Dissoziationskonstanten. *Bjerrum, N.* **104**, 147.
Anilinsalze, Alkoholyse. *Goldschmidt, H.* und *Aas, P.* **112**, 423.
Anomale Flüssigkeiten, Elektrostatische Theorie. *Bikerman, J. J.* **104**, 55.
Antimonchlorür, Leitvermögen der Chloride in —. *Klemensiewicz.* **113**, 28.
Äquivalentleitvermögen, Berechnung der Grenzwerte λ_∞ von ein-einwertigen bis ein-*n*-wertigen Salzen in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen. *Walden, P.* **108**, 341.
Arsen, Dampfdruck von metallischem. *Horiba, S.* **106**, 295.
Arsentrisulfid, Organosole. *Bikerman, J. J.* **115**, 261.
Assimilation der Kohlensäure, Photochemische Bemerkungen zur Thunbergschen Theorie. *Weigert, F.* **106**, 315.
Atombau und Dispersionstheorie. *Wasastjerna, J. A.* **101**, 193.
Atomgewichte, fundamentale. *Moles, E.* **115**, 61.
Atomgewichts-Kommission, deutsche. Dritter Bericht. **105**, 1.
Atomionen, Periodisches System. *Grimm, H. S.* **101**, 410.
Atomkonstante, Beziehungen zur Valenzzahl der Atome. *Hückel, W.* **104**, 262.
Ätznatron, geschmolzenes, elektrische Leitfähigkeit. *Arndt, K.* und *Ploetz, P.* **110**, 237.
Ausdehnungskoeffizienten, Abhängigkeit des, der Flüssigkeit von deren Temperatur. *Saslawsky, J. J.* **113**, 111.
Azimuteffekt, I. Ultramikroskopische Untersuchung linearer Elemente. *Szegvari, A.* **112**, 277.
— II. Stäbchensole. *Szegvari, A.* **112**, 295.

Bariumschwefelsäure. *Meyer, J.* und *Friedrich, W.* **101**, 498.
Bariumselenat, Löslichkeit. *Meyer, J.* und *Friedrich, W.* **102**, 369.
Bariumselensäure. *Meyer, J.* und *Friedrich, W.* **101**, 498.
Bariumsulfat, ε- und ζ-Potential an der Grenzfläche Wasser. *Gyemant, A.* **103**, 260.
Beersches Gesetz, bei Kupfersulfatlösungen. *Mecke, R.* und *Ley, H* **111**, 385.
Bemerkung zu der Arbeit der Herren A. Eucken und O. Neumann: Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes I. *Feussner, O.* **114**, 320.
— zu einem Aufsatz v. Weigert. *Warburg, O.* und *Negelein, E.* **108**, 101.
Benzophenon, Dampfdruck von festem und flüssigem. *Volmer, M.* und *Kirchhoff P.* **115**, 233.
Berichtigung. *Wrewsky, M.* und Mitarbeiter. **113**, 490.
— *Bonhoeffer, K. F.* **113**, 492.

Berichtigung. **114**, 160. **114**, 508.
— *v. Deventer, Ch. M.* **106**, 155.
Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Knallglasflamme. *Riesenfeld, E. H.* **110**, 801.
Bildungswärme, Ioneneigenschaften. *Grimm, H. G.* **102**, 141.
Bimolekulare Reaktionen. Geschwindigkeit der b.R. in Lösungen. *Christiansen, J. A.* **113**, 35.
Binäre Flüssigkeitsgemische. *Faust, O.* **113**, 482.
— Eigenschafts-Zusammensetzungskurven. *Frank, L.* **114**, 257.
Binäre Systeme, Anwendung auf die Kristallisationsvorgänge. *Ruer, R.* **110**, 60.
Bioelektrische Ketten. *Höber, K.* **110**, 142.
Blei, Auflösung in den alkalischen Laugen durch Sinuswechselstrom. *Jirsa, F.* und *Fabinger.* **109**, 260.
— -Legierungen mit Thallium, Leitfähigkeit. *Guertler, W.* und *Schulze, A.* **104**, 269.
Bleihydroxyd, Bleioxyd, Plumbit und Natronlauge. *Müller, E.* **114**, 129.
Bleikarbonat, Dissoziation. *Centnerszwer, M., Falk, G.* und *Awerbuch, A.* **115**, 29.
Boraxschmelzen mit Goldteilchen. *Ehringhaus, A.* und *Wintgen, R.* **104**, 301.
Brom, chemische Konstanten im ein- und zweiatomigen Zustand. *Wohl, K.* **110**, 166.
— Kryoskopische Untersuchungen in —. *Finkelstein, W.* **105**, 10.
Bromsilber, Adsorption von Silberionen. *Fajans, K.* und *Frankenburger, W.* **105**, 255.
— spektrale Empfindlichkeit und ihre Beeinflussung durch adsorbierte Stoffe. *Frankenburger, W.* **105**, 73.
Bromwasserstoff, photochemische Bildung und Bildungsgeschwindigkeit der Brommolekel aus den Atomen. *Bodenstein, M.* und *Lütkemeyer.* **114**, 208.
— III. Bestimmung des Dampfdruckes und Zusammensetzung des Dampfes. *Wrewsky, M., Sawaritzky, N.* und *Scharloff, L.* **112**, 97.
— IV. Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf wässeriger Lösungen. *Wrewsky, M.* **112**, 109.

Cadmiumjodid, Spezifische Wärme. *Cohen, E., Moesveld, A. L. Th.* und *Helderman, W. D.* **112**, 135.
Cadmiumkarbonat, Dissoziation. *Centnerszwer, M.* und *Andrussow, L.* **111**, 79.
— thermische Dissoziation. *Andrussow, L.* **115**, 273.
Le Chateliers Prinzip, Anwendung auf die Kristallisationsvorgänge in binären Systemen. *Ruer, R.* **110**, 60.
Chemische Konstante der Sättigungsgleichungen. *Wertheimer, E.* **104**, 203.
— — einatomiger Gase. *Simon, F.* **110**, 572.
— Verbindungen, Beitrag zum natürlichen System. *Decker, H.* **107**, 111.
Clausius-Clapeyronsche Gleichung. Nernstsche Ableitung. *Lorenz, R.* **110**, 40.
Chlor, Photochemie. *Weigert, F.* und *Kellermann, R.* **107**, 1.
— Lichtabsorption. *v. Halban, H.* und *Siedentopf, K.* **103**, 71.
— Lösungsvorgang in Tetrachlorkohlenstoff. *Schwab, G. M.* und *Hantke, G.* **114**, 251.
— Die chemischen Konstanten im ein- und zweiatomigen Zustand. *Wohl, K.* **110**, 166.
Chlordioxyd, Absorptionsspektrum und spezifische Wärme. *Mayer, H.* **113**, 220.

Chlorreaktionen photochemische, II. Zur Theorie der Strahlungsumformungen. *Weigert, F.* **106**, 407.
Chlorwasserstoff, Dampfdruck. *Karwat, E.* **112**, 486.
— Konstitution starker Elektrolyte. *Drucker, C.* und *Riethof, G.* **111**, 1.
— I. Wärmekapazität. *Wrewsky, M.* und *Kaigorodoff, H.* **112**, 83.
— II. Bildungswärme. *Wrewsky, M.* und *Sawaritzky.* **112**, 90.
— III. Bestimmung des Dampfdrucks und der Zusammensetzung des Dampfes wässeriger Lösungen. *Wrewsky, M.* und *Scharloff, L.* **112**, 97.
— IV. Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf wässeriger Lösungen. *Wrewsky, M.* **112**, 109.
Chlorwasserstoffbildung, photochemische. Einfluss des Wasserdampfdruckes und der Wellenlänge. *Coehn, A.* und *Jung, G.* **110**, 705.
Chromhydroxyd, Chromit, Natronlauge. *Fricke, R.* **113**, 246.
Chromihydroxyd, Kolloides. *Bjerrum, N.* **110**, 656.
Chromoxyd, Kolloides III. *Wintgen, R.* und *Löwenthal, H.* **109**, 378.
— Chromhydroxyd, Chromit, Natronlauge. *Müller. E.* **110**, 363.
Crotonaldehyd, Dampfspektra. *Lüthy, A.* **107**, 285.
Cyklohexanreihe, physikalisch-chemische Untersuchungen an Verbindungen der —. *Herz, W.* und *Bloch, W.* **110**, 23.

Dekalin, Oberflächenspannung. *Grunmach, L.* und *Schweikert, G.* **113**, 432.
— Physikalisch-chemische Untersuchungen. *Herz, W.* und *Schuftan, P.* **101**, 269.
Detonationsgrenze, gasförmige Gemische. *Wendlandt, R.* **110**, 637.
Diazoamidoumlagerung. *Goldschmidt, H., Johnsen, S.* und *Overwien, E.* **110**, 251.
Dialyse, Versuche zur Theorie. *Bethe, A.* und *H.* und *Terada, Y.* **112**, 250.
Dialysegeschwindigkeit, organischer und anorganischer Substanzen. *Terada, Y.* **109**, 199.
Dielektrische Polarisation in reinen Stoffen und Mischungen. *Ebert, L.* **113**, 1.
Dielektrizitätskonstanten. *Ulich, H.*, siehe *Walden, P.* **115**, 177.
— *Werner, O.*, siehe *Walden, P.* **115**, 177.
— bei Kritischer Temperatur. *Herz, W.* **103**, 269.
— Elektrolytlösungen. *Walden, P.* und *Ulich, H.* **110**, 43.
— *Walden, P., Ulich, H.* und *Werner, O.* **115**, 177.
— gechlorter Paraffine und Olefine. *Walden, P.* und *Werner, O.* **111**, 465.
Diffusion von Ionen und Molekülen. *Götz, J. D.* und *Pamfil, G. P.* **109**, 165.
— in Mischkristallen. *Braune, H.* **110**, 147.
Diffusionskoeffizienten, Bestimmung in beliebigen Lösungsmitteln. *Cohen, E.* und *Bruins, H. R.* **103**, 349.
— Bestimmung in beliebigen Lösungsmitteln. II. *Cohen, E.* und *Bruins, H. R.* **113**, 157.
Dipolmoleküle, elektrische Momente. *Ebert, L.* **114**, 430.
Dissoziation von H_2S, Na_2S und $NaHS$ in wässeriger Lösung. *Jellinek, K.* und *Czerwinski, J.* **102**, 438.
— pyrogene, des Natriumoxalats. *Ott, S.* **109**, 1.
— elektrolytische. *Brodsky, A.* **108**, 293.
Dolezaleksche Lösungstheorie im Verhältnis zu der von Planck. *Cassel, H* **101**, 235.
Doppelbrechung in strömenden Flüssigkeiten. *Krueger, E.* **109**, 438.

Doppelsalze, Löslichkeitskurven bei der Spaltung. *Levi, S. M.* **108**, 411.
Dritter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission, in der Zeit von 1921 bis Juli 1922 veröffentlichte Abhandlungen. **105**, 1.
Drucke, Differentialmethode, Messung kleiner Drucke mittels der Wärmeleitung. *Daudt, W.* **106**, 255.
Druckfehler-Berichtigung. **105**, 176 (R).
— **108**, 436.
— **113**, 160.
— **113**, 336.

Eisen, Kristallbau. *Westgren, A.* und *Phragmèn, G.* **102**, 1.
Eisenlegierung mit Gold, elektrische Leitfähigkeit. *Guertler, W.* und *Schulze, A.* **104**, 90.
Eisenoxyd, Kolloides. II. Mitteilung. *Wintgen, R.* und *Biltz, M.* **107**, 403.
Eiweisskörper, Goldschutz und Fällung. *Zsigmondy* und *Joël, E.* **113**, 299.
Elastizität von Solen und Gelen. *Freundlich, H.* und *Seifriz.* **104**, 233.
Elektrische Leitfähigkeit einiger Gold-Eisen-Legierungen. *Guertler, W.* und *Schulze, A.* **104**, 90.
— — und chemische Konstitution der Legierungen. I. *Guertler, W.* und *Schulze, A.* **104**, 269.
Elektrokapillarkurven in nichtwässerigen Lösungen. *Wild, H.* **103**, 1.
Elektrokapillarität. I. Kapillarelektrische Erscheinungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. *Frumkin, A.* **103**, 43.
— II. Elektrokapillarität. *Frumkin, A.* **103**, 55.
Elektrolyse, Kalium-Natriumlegierungen. *Kremann, R., Gruber* und *Rehenburg, R.* **110**, 559.
Elektrolyte. Starke Konstitution. I. *Drucker, C.* und *Riethof, S.* **111**, 1.
— Dissoziation starker E. in sehr verdünnten Lösungen. *Gross, P.* und *Redlich J.* **104**, 315.
— Theorie der binären. *Sementschenko, W.* **112**, 128.
Elektrolytlösungen, Dielektrizitätskonstanten. *Walden, P.* und *Ulich, H.* **110**, 43.
Elektrolytwiderstände, Messung sehr hoher E. mit Hilfe der Kohlrauschschen Methode. *Ulich, H.* **115**, 377.
Elektrolyse und Elektronenemission im Vakuum. *Reichinstein, D.* **102**, 209.
Elektrostatische Überschlagsrechnung. *Herzfeld, K. F.* **105**, 329.
Elemente, Metastabilität als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. IV, V, VI und VII. *Cohen, E.* und *Kooy, J.* **109**, 81, 97, 100, 105.
— Metastabilität. VIII. *Cohen, E.* und *Helderman, W. D.* **113**, 145.
Entladungsvorgänge in Gasen bei Teslaströmen. *Fischer, H.* **104**, 74.
Erdalkalibleilegierungen, Herstellung. *Jellinek, K.* und *Tomoff, G.* **111**, 234.
Essigsäureester, von mehrwertigen Alkoholen. I. *Smith, L.* **102**, 54.
Esterbildung, Geschwindigkeit. *Petrenko-Kritschenko, Bogatsky, W.* und *Lubman, N.* **115**, 289.

Farbstoffe, Zerteilungszustand. *Zsigmondy, R.* **111**, 211.
Ferricyanion, Oxydation des Jodions und Ferriion. *Wagner, C.* **113**, 261.
Ferriion, Oxydation des Jodions durch Ferricyanion. *Wagner, C.* **113**, 261.
Flüssigkeit, Dichte und Temperatur. *Saslawsky, J. J.* **109**, 111.

Flüssigkeiten, Verdampfungswärme und einige Gleichungen, welche die Eigenschaften der unassoziierten F. bestimmen. *Kistiakowsky, W.* **107**, 65.
Flüssigkeitsgemische, binäre. *Faust, O.* **101**, 94.
— — *Schmidt, G. C.* **101**, 286.
Flüssigkeitsoberflächen, Auflösung fester Körper. *Volmer, M.* und *Mahnert, P.* **115**, 239.
— *Mahnert, P.* **115**, 239.
Flüssigkeitsgemische, binäre. *Schulze, A.* **101**, 109.
Formaldehyd, alkoholische Vergärung durch Osmium. II. *Müller, E.* **107**, 347.
— photochemische Zersetzung. *Bredig, G.* und *v. Goldberger. A.* **110**, 521.
— Manganatreduktion. *Holluta, J.* **107**, 249.
Formaldehydacetat, Verseifungsgeschwindigkeit. *Skrabal, A.* und *Belavić, M.* **103**, 451.
Formiat, Reaktion mit Permanganat in alkalischer Lösung. *Holluta, J.* **102**, 276.

Gallerte, photochemische Reaktionen. *Benrath, A.* und *Schaffganz, K.* **103**, 139.
Gasanalyse, automatische. *Löwenstein, L.* **110**, 799.
Gasblasen, Wachsen von freischwebenden. *Fricke, R.* und *Blencke, W.* **107**, 136.
— Wachsen in übersättigten Flüssigkeiten. *Fricke, R.* **104**, 363.
Gase, Bestimmung des Wärmeinhaltes einiger kondensierter Gase. *Eucken, A.* und *Karwat, E.* **112**, 467.
— Innere Reibung bei tiefen Temperaturen. *Günther, P.* **110**, 626.
Gasentartung. *Bennewitz, R.* **110**, 725.
Gekoppelte Reaktionen, Bemerkung zu der Abhandlung von F. Thiersch: Zur Kinetik —. *Wegscheider, R.* **113**, 55.
— — Kinetik. *Thiersch, F.* **111**, 175.
Gemische, Dampfdruck binärer. *Cassel, H.* **101**, 104.
Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. *Christiansen, J. A.* und *Kramers, H. A.* **104**, 451.
Geschwindigkeitskonstante, Berechnung. *Moesveld, A. L. Th.* **103**, 481.
— — *Wagner. C.* **115**, 130.
Gitterenergie von Salzen. *Butler, J. A. V.* **113**, 279.
Gitterenergien anorganischer Verbindungen. *Grimm, H. G.* **102**, 113.
— Ioneneigenschaften. *Grimm, H. G.* **102**, 141. Nachtrag **102**, 504.
Gleichgewicht, über das einseitige. *Baur, E.* **112**, 199.
Gleichgewichte, Untersuchung bei hohen Drucken. *Puschin, N. A.* und *Grebenschtschikow.* **113**, 57.
Gleichgewichtsreaktion, $Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$. *Tananaeff, N. A.* **114**, 49.
Glycerinacetine, Verseifungsgeschwindigkeit und Darstellungsmethode. *Smith, L.* **102**, 54.
Glykole, Reaktion mit Aceton. *Hermans, P. H.* **113**, 337.
Glyoxal, Dampfspektra. *Lüthy, A.* **107**, 285.
Gold, Lichtabsorption von fein in geschmolzenem Borax verteiltem. *Ehringhaus, A.* und *Wintgen, R.* **108**, 406.
Gold, Legierung mit Eisen, elektrische Leitfähigkeit. *Guertler, W.* und *Schulze, A.* **104**, 90.
Goldteilchen in Boraxschmelzen. *Ehringhaus, A.* und *Wintgen, R.* **104**, 301.
Glucoside, Katalyse von *H'*-Ionen und Fermente. *Kuhn, K.* und *Sobotka, H.* **109**, 65.

Halogenatome, die bei Reaktionen aus der inneren Wirkungssphäre in die äussere treten. *Freundlich, H.* und *Bartels, K.* **101**, 177.
Halogenwasserstoffsäuren, Leitfähigkeit. *Goldschmidt, H.* und *Dahll, P.* **114**, 1.
Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. I. Teil 5. *Geza Zemplén*: Kohlenhydrate. *F. P. Nord*: *d*-Glucoronsäure und ihre Paarlinge. **106**, 444 (R).
Härte fester Stoffe und ihre Beziehungen zur chemischen Konstitution. *Reis, A.* und *Zimmermann, L.* **102**, 298.
Helianthin, Zwitterion und dielektrisches Verhalten seiner Lösungen. *Thiel, A.* und *Dassler, A.* **108**, 298.
Hexamethylentetramin, Röntgenographische Bestimmung der Strukturformel. *Gonell, H. W.* und *Mark, H.* **107**, 181.
Hochvakuum-Messinstrumente. *Stintzing, H.* **108**, 70.
„van 't Hoff-Stiftung", Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der — zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie. **102**, 102.
— **106**, 158.
Hydrate. I. Salzartige Verbindungen. *Lembert, M. E.* **104**, 101.
Hydrobenzoine, Adsorption an Kohle. *Hermans, P. H.* **113**, 385.
Hydrolyse, Adsorptionsgleichgewicht. *Kosakewitsch, P. P.* **108**, 281.
Hydrolysegeschwindigkeit, Ketale. *Skrabal, A.* und *Mirtl, K. H.* **111**, 98.
— Acetale, Mischacetale. *E. Brunner* und *Hiroldi, H.* **111**, 109. *Skrabal, A.* und *Mirtl, K. H.* **111**, 98.
— der Ester. Alkalische. Abhängigkeit von der Konstitution. *Smith, L.* und *Olson, H.* **102**, 26.

Induktorium, Leitfähigkeitsmessungen mit Wechselstrombetrieb. *Scheminzky, F.* **104**, 349.
— für Gleichstromnetze. *Scheminzky, F.* **109**, 435.
Interferometrische Analyse flüssiger Gemische von organischen Stoffen. *Cohen, E.* und *Bruins, H. R.* **103**, 337.
Internationales Westonelement, Metastabilität (Erwiderung auf die Mitteilung von Cohen usw. *Jaeger, W.* und *v. Steinwehr, H.* **105**, 204.
Ionen, Beweglichkeit in Flüssigkeiten. *Lindemann, F. A.* **110**, 394.
— einwertige, Beweglichkeit. *Walden, P.* und *Ulich, H.* **107**, 219.
Ionenadsorption, Theorie. *Gyemant, A.* **108**, 387.
Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen. 4. *Grimm, H. G.* **102**, 113, 141.
Ionengleichgewichte, Massenwirkunggesetz. *Brönsted, J. N.* und *Pedersen, K.* **103**, 307.
Ionisierungsarbeiten anorganischer Verbindungen. *Grimm, H. G.* **102**, 113.
Isomere Ionen, Wanderungsgeschwindigkeit. *Ley, H.* **106**, 161.
Isoelektrischer Punkt, Theorie. *Kuhn, R.* **114**, 44.

Jod, chemische Konstante des einatomigen Jods. *Braune, H.* und *Ramstetter, H.* **102**, 480.
— chemische Konstante im ein- und zweiatomigen Zustand. *Wohl, K.* **110**, 166.
Joddampf, Dissoziation. *Braune, H.* und *Ramstetter, H.* **102**, 480.
— Fraktionierte Diffussion. *Kohlweiler, E.* **101**, 218.
Jodid, Kinetik der Jodbildung. *Abel, E.* und *Fürth, A.* **107**, 313.
Jodion, Oxydation durch Ferricyanion. *Wagner, C.* **113**, 261.

Jodwasserstoff, Oxydation. *Winther, Ch.* **108**, 236. **113**, 275.
— Photochemische Oxydation. *Plotnikow, J.* **111**, 171.

Kalium, Legierungen mit Natrium. *Kremann, R.* und *G. v. Rechenburg.* **110**, 559.
— schwefligsaure Salze. *Foerster, F., Brosche, A.* und *Norberg-Schulz, Chr.* **110**, 435.
Kaliumchlorid und Wasser bei 25° und 0° Gleichgewicht. *Osaka Yukichi* und *Ando Kinji.* **110**, 786.
Kaliumpermanganat, Oxydation des Wasserstoffs. *Wilke, E.* und *Kuhn, H.* **113**, 313.
Kaliumsulfat, gesättigte Lösungen von Magnesiumsulfat. *Levi, G. M.* **106**, 93.
Kapillarschicht, Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. *Bakker, G.* **107**, 97.
— einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. *Bakker, G.* **104**, 10.
Katalyse, heterogene. *Gurwitsch, L.* **107**, 235.
Katalytische Reaktionen, Geschwindigkeit. *Salkind, J.* **104**, 177.
Koagulation, Einfluss der Wertigkeit. *Freundlich, H.* und *Zeh, H. P.* **114**, 65.
Kohlensäure, Assimilation. *Weigert, F.* **109**, 79.
— — Einfluss der Wellenlänge auf den Energieumsatz. *Warburg, O.* und *Negelein, E.* **106**, 191.
— — Energieumsatz. *Warburg, O.* und *Negelein, E.* **102**, 235.
— — Theorie. *Thunberg, T.* **106**, 305.
Kolloide Lösungen. *Freundlich, H.* und *Schalek, E.* **108**, 153.
— — *Szegvari, A.* **108**, 175.
— Mechanismus der gegenseitigen Fällung. *Wintgen, R.* und *Löwenthal, H.* **109**, 391
— Energieumsätze bei der Koagulation. *Fricke, R.* **101**, 185.
Kolloidchemie, Fundamentalbegriffe. *Zsigmondy, R.* **101**, 292
Kompressionsgleichung der Flüssigkeiten. *Carl, H.* **101**, 238.
Kontaktdetektoren, Gleichrichterwirkung. *Stransky, J.* **113**, 131.
Kristalle, Aggregatzustände und flüssige —. *Lehmann, O.* **102**, 91.
Kristallgitter, Auflockerung. *v. Hevesy, G.* **101**, 337.
Kristallinische Flüssigkeiten, Erforschung der molekularen Gestalt. *Vorländer, D.* **105**, 211.
Kristallinische Stoffe, Zerfallgeschwindigkeit. *Sieverts, A.* **102**, 89.
Kristallwachstum. *Volmer, M.* **102**, 267.
Kritische Grössen. *Herz, W.* und *Neukirch, E.* **104**, 433.
Kritische Temperatur, Dielektrizitätskonstanten. *Herz, W.* **103**, 269.
Kupferoxyd, Kupferhydroxyd, Cuprit, Natronlauge. *Müller, E.* **105**, 73.
Kuprosulfid, Beweglichkeit der Ionen, *Braune, H.* und *Kahn, O.* **112**, 270.

Laktone, Bildung und Hydrolyse II. *Kailan, A.* **101**, 63.
Legierungen, elektrische Leitfähigkeit und chemische Konstitution. *Guertler, W.* und *Schulze, A.* **106**, 1.
Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen bei 0°, 25° und 56°. *Walden, P.* **114**, 275.
— an verdünnten wässerigen Salzlösungen bei 0°, 18° und 100°. *Walden, P.* und *Ulich, H.* **106**, 49.
Leitfähigkeitsuntersuchungen, Ergebnisse einiger neuer, an nichtwässerigen Salzlösungen. Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur; Ionenwanderungsgeschwindigkeiten. *Walden, P.* und *Ulich, H.* **114**, 297.

Leitvermögen der Chloride in geschmolzenem Antimonchlorür. *Klemensiewicz, Z.* **118**, 28.
— molares, Grenzwerte starker Elektrolyte. *Drucker, C.* **105**, 472.
Lichtreaktion, reaktionsvermittelnde Moleküle. *v. Euler, H.* und *Rudberg, E.* **110**, 243.
Liesegangsche rhythmische Fällungen. *Fricke, R.* **107**, 41.
Lithiumchlorid, Konstitution. *Drucker, C.* und *Riethof, G.* **111**, 1.
Löslichkeit. *Cohen, E., Peereboom, D. H., Voller* und *Moesveld, A. L. Th.* **104**, 323.
Löslichkeiten, Apparat zur genauen Bestimmung. *Cohen, E., de Meester, W.* und *Moesveld, A. L. Th.* **112**, 150.
Lösungsgleichgewicht. II. Experimentelle Bestimmung der fiktiven Volumänderung. *Cohen, E., de Meester* und *Moesveld, A. L. Th.* **108**, 103.
Lösungswärme, Kalorimeter zur elektrischen, adiabatischen Bestimmung. *Cohen, E. Moesveld, A. L. Th.* und *Heldermann, W. D.* **112**, 141.
— Löslichkeit. *Butler, I. A. V.* **113**, 279.
Luftfeuchtigkeit, Bestimmung der relativen, mit Strömungsmessern. *Obermiller, J.* **106**, 178.
Lumineszenzfähige Systeme, Röntgenographische Untersuchung. *Schleede, A.* und *Gantzckow, H.* **106**, 37.

Magnesiumkarbonat, Geschwindigkeit der Dissoziation. *Centnerszwer, M.* und *Bruzs, B.* **115**, 365.
— Stufenweise Dissoziation. *Centnerszwer, M.* und *Bruzs, B.* **114**, 237.
Magnesiumoxyde, Verhalten und Eigenschaften. *Le Blanc, M.* und *Richter, K.* **107**, 357.
Magneto-chemische Erscheinungen. *Schükarew, A.* **113**, 441.
Manganat, Stufenreaktion, Formaldehyd-Formiat. *Holluta, J.* **107**, 333.
Manganatreduktion. VI. Manganimanganat als Zwischenprodukt der. *Holluta, J.* **106**, 324.
Manganatreduktion und ihre Abhängigkeit von der Alkalität. *Holluta, J.* **106**, 276.
Mehrbasische Säuren, Dissoziationskonstanten und ihre Anwendung zur Berechnung molekularer Dimensionen. *Bjerrum, N.* **196**, 219.
Membranpotentiale, Theorie der osmotischen Drucke und der Ausflockung von Kolloiden. *Bjerrum, N.* **110**, 656.
Mercurichlorid, Gleichgewicht. *Osaka Yukichi* und *Ando Kinji.* **110**, 786.
Mestabilität der Elemente. IX. *Cohen, E.* und *Moesveld, A. L. Th.* **115**, 151.
Metaldehyd im Gitter des Acetaldehydammoniaks. *Hassel, O.* und *Mark, H.* **111**, 357.
Metalle, Angriff durch Säuren. *Gans, R.* **109**, 49.
— Diffusionsgeschwindigkeit in Quecksilber. *Cohen, E.* und *Bruins, H. R.* **109**, 397.
— elektrische Leitfähigkeit. *Simon, F.* **109**, 136.
Metallelektroden, Einfluss der Neutralsalze auf das Potential der Metalle. *Poma, G.* **107**, 329.
Metallhydroxyde, Löslichkeit. *Jellinek, K.* und *Gordon, H.* **112**, 207.
Metallsulfide, Löslichkeit. *Jellinek, K.* und *Gordon, H.* **112**, 207.
Metalltartrationen, Komplexität. *Jellinek, K.* und *Gordon, H.* **112**, 207.
Methan, Dampfdruck. *Karwat, E.* **112**, 486.
Methylalkohol, Leitfähigkeit schwacher Säuren. *Goldschmidt, H.* und *Aas, F.* **112**, 423.
Methylalkohol-Wasser, Gleichgewicht. *Goldschmidt, H.* und *Dahll, P.* **108**, 121.
Mischelektroden, Ausbildung von M. an Phasengrenzen. *Horovitz, K.* **115**, 424.

Mischelektroden zweiter Art. *Gross, P.* und *Halpern, O.* **115**, 54.
Mizelle und elektrische Teilchenladung. *Zsigmondy, R.* **101**, 292.
— I. Zusammensetzung. *Wintgen, R.* **103**, 238.
Mizellen, Zusammensetzung. *Wintgen, R.* und *Biltz, M.* **107**, 403.
— — *Wintgen, R.* und *Löwenthal, H.* **109**, 378.
Mochizuki-Stiftung, Bewerbung. **102**, 104.
Moleküle, reaktionsvermittelnde, bei einer Licht- und Dunkelreaktion. *v. Euler, H.* und *Rudberg, E.* **110**, 243.
— Zahl der Atomringe. *Decker, H.* **107**, 111.
Molekulare Dimensionen, ihre Berechnung, und Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren. *Bjerrum, N.* **106**, 219.
Molekulardurchmesser, Berechnung aus Oberflächenspannung und Verdampfungswärme. *Sirk, H.* **114**, 114.
Molekularrefraktion, Beziehungen zu anderen Eigenschaften. *Herz, W.* **101**, 54.
Molekularwärme zweiatomiger Gase. *Schreiner, E.* **112**, 1.
Molybdänlegierungen, binärer und ternärer. *Dreibholz.* **108**, 1.
Molybdän-Oktocyanide, Oxydationspotentiale. *Collenberg, O.* **109**, 353.
Mutaroxation, chemische Reaktionsgeschwindigkeit. *Kuhn, R.* und *Jacob, P.* **113**, 389.

Nachtrag, magneto-chemische Erscheinungen. *Schükarew, A.* **114**, 500.
— Theorie der thermodynamischen Phasengrenzpotentiale. *Abel, E.* **112**, 206.
Natrium, Atomgewicht. *Moles, E.* und *Clavera, J. M.* **107**, 423.
— Gleichgewichte. *Jellinek, K.* und *Czerwinsky, I.* **110**, 192.
— — zwischen Kalium, N. und ihren Chloriden. *Jellinek, K.* und *Tomoff, S.* **111**, 234.
— schwefligsaurer Salze. *Foerster, F., Brosche, A.* und *Norberg-Schulz, Chr.* **110**, 435.
Natriumchlorid, Konstitution. *Drucker, C.* und *Riethof, G.* **111**, 1.
Natriumoxalat, Pyrogene Dissoziation. *Ott, S.* **109**, 1.
Nernstsches Wärmetheorem, Prüfung. *van de Sande Bakhuyzen, W. H.* **111**, 39.
Neutralsalze, Einfluss auf das Potential. *Michaelis, L.* und *Mizutani, M.* **112**, 68.
— Einfluss auf das Potential der Wasserstoffelektrode. *Przeborowski, J.* **107**, 270.
— Einwirkung auf das Potential der Wasserstoffelektrode. *Arkadjew, W. A.* **104**, 192.
Neutralsalzwirkung, Reaktion zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür. *Timofeew, W. F., Muchin. G. G.* und *Gurewitsch, W. C.* **115**, 161.
Nitramid, Katalytische Zersetzung. *Brönsted, J. N.* und *Pedersen, K.* **108**, 185.
Nullpunktsenergie. *Bennewitz, K.* **110**, 725.

Oberfläche adsorbierender Pulver. *Paneth, F.* und *Vorwerk, W.* **101**, 445.
Oberflächenaktivität, Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. *Rehbinder, P.* **111**, 447.
Oberflächenspannung, Abhängigkeit. *Rehbinder, P.* **111**, 447.
— Abhängigkeit von der Dichte und Temperatur. *Lewschin, W. L.* **112**, 167.
— Abhängigkeit von den Molekularkräften. *Plácinteanu, J. J.* **113**, 290.
— Beziehungen zwischen O. und Dichte. *Antonoff, G. N.* **112**, 461.
— Einfluss auf Schmelzen und Gefrieren. *Rie, E.* **104**, 354.
— fester Körper. *Antonoff, G. N.* **102**, 388.
Oberflächenschicht von Flüssigkeiten, Aktivität. *Gurwitsch, L.* **109**, 375.
Olefine, Dielektrizitätskonstanten. *Walden, P.* und *Werner, O.* **111**, 465.
Optisches Drehungsvermögen von Zuckerarten in Salzsäure. *Zechmeister, L.* **103**, 316.

Organomagnesiumverbindungen, Chemilumineszenz und thermochemisches Verhalten. *Lifschitz, J.* und *Kalberer, O. E.* **102**, 393.
Osmium, alkoholische Vergärung des Formaldehyds. II. *Müller, E.* **107**, 347.
Osmotischer Druck, kinetische Theorie. *Schay, G.* **106**, 378.
— Theorie. *Bjerrum, N.* **110**, 656.
Osmotische Koeffizienten, Thermodynamik. *Bjerrum, N.* **104**, 406.
— — Zusammenhang zwischen den Aktivitätskoeffizienten. *Schreiner, E.* **111**, 415.
Wilhelm-Ostwald-Preis. **104**, 332.
Oxalsäure, Gitter. *Hoffmann, H.* und *Mark, H.* **111**, 321.
Ozon aus Flammen. *v. Wartenberg, H.* **110**, 285.
— Bildung bei niedrigen Drucken und tiefen Temperaturen. *Eucken, A.* **107**, 436.
— *Schwab, G. M.* **110**, 599.

Paraffine, gechlorte, Dielektrizitätskonstanten. *Walden, P.* und *Werner, O.* **111**, 465.
Passivierbarkeit der Metalle, Einfluss der Anionen auf die Passivierbarkeit. *Rothmund, V.* **110**, 384.
Passivität. *Schmidt, G. C.* **106**, 105.
Perborate. *Menzel. H.* **105**, 402.
Perborsäure, Affinitätsgrösse. *Menzel, H.* **105**, 402.
Periodisches System. *Palmaer, W.* **110**, 685.
Perjodat, Kinetik der Jodbildung. *Abel, E.* und *Fürth, A.* **107**, 313.
Perjodatreduktion durch arsenige Säure, Kinetik. *Abel, E.* und *Fürth, A.* **107**, 305.
Permanganate, Selbstzersetzung. *Holluta, J.* **115**, 143.
Permanganatreduktion, deren Reaktionsmechanismus und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. I. Reaktion in schwach saurer Lösung, Permanganat-Ameisensäure. *Holluta, J.* **101**, 34.
— Reaktionsmechanismus. II. *Holluta, J.* und *Weiser, N.* **101**, 489.
— — III. *Holluta, J.* **102**, 32.
— — IV. *Holluta, J.* **102**, 276.
— — V. *Holluta, J.* **106**, 276.
— — VI. *Holluta, J.* **106**, 324.
— — VII. *Holluta, J.* **107**, 249.
— — VIII. *Holluta, J.* **107**, 333.
— — IX. *Holluta, J.* **113**, 464.
— — X. *Holluta, J.* **115**, 137.
Phasengleichgewicht, elektrisches Potential. *Gyemant, A.* **104**, 475.
Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche gegen Luft. I. *Frumkin, A.* **109**, 34.
— — II. *Frumkin. A.* **111**, 190.
— *Baur, E.* **106**, 157.
— *Baur, E.* **103**, 39.
— *Buchner, R.* **104**, 472.
Phasengrenzpotentiale. *Michaelis, L.* und *Fujita, A.* **110**, 266.
— thermodynamische. *Abel, E.* **110**, 587.
Phenylhydrazonbildung, Reaktionsmechanismus. *Bodforss.* **109**, 223.
Phosgen, Bildung und Zerfall. *Bodenstein, M.* und *Plaut, H.* **110**, 399.
— thermischer Zerfall. *Christiansen, J. A.* **103**, 99.
Photochemie, Kinetik. *Wegscheider, R.* **105**, 273.
Photochemische Reaktionen, Einfluss der Trocknung. *Tramm, H.* **105**, 356.

Photochemische Reaktionen, räumliches Fortschreiten in Gallerten. *Benrath, A.* und *Schaffganz, K.* **103**, 139.
Photographische Schwärzungskurve, Untersuchungen. *Meidinger, W.* **114**, 89.
Photometrische Registrierungen. **101**, 323. **107**, 453.
Piezochemische Studien. XVII. Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. *Moesveld, A. L. Th.* **103**, 468.
— — XVIII. Löslichkeitsbestimmung bei hohem Druck. *Cohen, E., Peereboom, D. H. Voller* und *Moesveld, A. L. Th.* **104**, 323.
— — XIX. Volumänderung im Lösungsgleichgewicht. *Cohen, E.* und *Moesveld, A. L. Th.* **105**, 145.
— — XX. Braunsches Gesetz, Prüfung auf elektrischem Wege. II. *Cohen, E., Ishikawa F.* und *Moesveld, A. L. Th.* **105**, 155.
— — XXI. Kompressibilitätskoeffizienten. *Moesveld, A. L. Th.* **105**, 442.
— — XXII. Kompressibilität von Alkohol-Wasser-Gemischen. *Moesveld, A. L. Th.* **105**, 450.
— — XXIII. Einfluts des Druckes auf Reaktionsgeschwindigkeiten. V. *Moesveld, A. L. Th.* **105**, 455.
— — XXIV. Volumänderung im Lösungsgleichgewicht. II. *Cohen, E., de Meester* und *Moesveld, A. L. Th.* **108**, 103.
— — XXV. Druckeinfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen im Quecksilber. *Cohen, E.* und *Bruins, H. R.* **109**, 922.
— — XXVI. Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit. System Naphthalin-Tetrachloräthan. *Cohen, E., de Meester, W. A. T.* und *Moesveld.* **114**, 321.
— — XXVII. Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit, Viskosität und äusserem Druck. *Cohen, E.* und *Bruins, H. R.* **114**, 441.
— — XXVIII. Löslichkeitsbestimmung bei hohem Druck. *Cohen, E.* und *van den Bosch.* **114**, 453.
Pikrinsäure, Elektrolytische Dissoziation in wässeriger Lösung. *v. Halban, H.* und *Ebert, L.* **112**, 359.
Platinkatalyse, Einfluss von Gasbeladungen. *Käb, G.* **115**, 224.
Potential von Metallelektroden, Einfluss der Neutralsalze. *Poma, G.* **107**, 329.
Potentialunterschiede, thermodynamische, an der Grenze zweier flüssiger Phasen. I. *Wosnessensky, S.* **115**, 405.
ε- und ζ-Potential an der Grenzfläche Bariumsulfat-Wasser. *Gyemant, A.* **103**, 260.
Pyrometrische Methode, Anwendung. *Puschin, N. A.* und *Grebenschtschikow, J. V.* **113**, 57.

Quantentheorie. *Byk, A.* **110**, 291.
Quecksilber, chemische Konstante. *Simon, F.* **104**, 279.
— Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen. *Cohen, E.* und *Bruins, H. R.* **109**, 397.

Radioelemente, elektrolytische Abscheidung unedler. *Tödt, F.* **113**, 329.
Reaktionen, die Beeinflussung durch Substituenten. *Bodforss, G.* **102**, 40.
— monomolekulares Geschwindigkeitsgesetz. *Christiansen, J. A.* **103**, 91.
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfluss des Druckes in homogenen flüssigen Systemen. V. *Moesveld, A. L. Th.* **105**, 455.
— Theorie. *Bjerrum, N.* **108**, 82.
— Theorie der chemischen. *Brönsted, J. N.* **102**, 169.

Reaktionsgeschwindigkeit, Theorie der chemischen. II. *Brönsted, J. N.* **115**, 337.
— Temperaturabhängigkeit in Lösungen. *Wagner, C.* **115**, 121.
Reduktions- und Oxydationswirkungen von Wechselströmen. *Collenberg, O.* und *Bodforss, G.* **101**, 117.
Retrograde Ausfällung der Salze aromatischer Säuren. *Smits, A.* **104**, 481.
Rhombischer Schwefel, Gitterstruktur. *Mark, H.* und *Wigner, E.* **111**, 398.
Röntgenmethodik. *Stintzing, H.* **107**, 163.
Röntgenspektra und Periodisches System. *Stintzing, H.* **107**, 154.
Röntgenspektrograph für chemisch-analytische Zwecke. *Günther, F.* und *Stranski, J.* **106**, 433.
Röntgenographisch-chemische Untersuchungen I und II. *Stintzing, H.* **107**, 154, 163.
— — III und IV. *Stintzing, H.* **108**, 51 und 70.
— — *Siegbahn, M.* **109**, 431.
— — Erwiderung. *Stintzing, H.* **111**, 157.
Rotationsdispersion, Untersuchungen. I. *Lifschitz, J.* **105**, 27.
— — II. *Lifschitz, J.* **114**, 485.
Röntgenstrahlen, quantitative chemische Analyse. *Stintzing, H.* **108**, 1.
Rührvorrichtung, Wirksamkeit. *Roth, W. A.* **110**, 57.

Salpetrige Säure, Zesetzung. *Klemenc, A.* und *Pollak, F.* **101**, 150.
Salzartige Verbindungen zur Systematik der Hydrate. *Lembert, M. E.* **104**, 101.
Salze, Trocknung von Luft. *Obermiller, J.* **109**, 145.
Salzsäure, optisches Drehungsvermögen von Zuckerarten. *Zechmeister, L.* **103**, 316.
Sättigungs-Dampfkonzentration, Einfluss indifferenter Gase. *Pollitzer, F.* und *Strebel, E.* **110**, 768.
Sauerstoff, Entstehung des freien, der Luft. *Tammann, G.* **110**, 17.
Sauerstoffentwicklung, elektrolytische. I. Anodenverhältnisse an *Mg-*, *Cd-*, *Zn-*, *Hg*-Elektroden in alkalischen Laugen. *Jirsa, F.* und *Loris, K.* **113**, 235.
— — II. Anodenverhältnisse des Palladiums in alkalischen Laugen. *Jirsa, F.* **113**, 241.
Säuren, aromatische, retrograde Ausfällung. *Smits, A.* **104**, 481.
— in Alkoholen. *Schreiner, E.* **111**, 419.
Säuretitration, elektrometrische. *Auerbach, F.* und *Smolczyk.* **110**, 65.
Schmelzelektrolyte. *Biltz, R.* und *Klemm, W.* **110**, 318.
Seifengele, Strukturen und Zusammensetzung. *Zsigmondy, R.* **108**, 303.
Seltene Erden, Bau der Ionen. *Grimm, H. G.* **101**. 403.
Sichtbarmachung dünner Silberschichten auf Glas. *Estermann, J.* und *Stern, O.* **106**, 399.
Silber, Atomwärme. *Magnus, A.* und *Hodler, A.* **110**, 188.
Silberionen, Adsorption durch Bromsilber. *Fajans, K.* und *Frankenburger, W.* **105**, 255.
Silberniederschläge, Struktur dünner. *Estermann.* **106**, 403.
Silberschicht, optisches Streuvermögen. *Eggert, J.* und *Archenhold, G.* **110**, 497.
v. Smoluchowskische Koagulationstheorie. Boraxschmelzen mit Goldteilchen von abgestufter Grösse. *Ehringhaus, A.* und *Wintgen, R.* **104**, 301.
Sole. *Sanat Kumar Basu*, siehe *Freundlich, H.* **115**, 203.
— Einfluss des Rührens auf die Koagulation hydrophober Sole. *Freundlich, H.* und *Sanat Kumar Basu.* **115**, 203.

Sorptionserscheinungen, Theorie. *Iliin, B.* **107**, 145.
Spezifische Wärme von Metallen. *Behrens, W. U.* und *Drucker, C.* **113**, 79.
— — bei tiefen Temperaturen. *Lange, F.* **110**, 343.
Stahl, Kristallbau. *Westgren, A.* und *Phragmén, G.* **102**, 1.
Stickoxydbildung, elektrische. *Schwab, G. M.* und *Loeb, G.* **114**, 23.
— — *Loeb, G.*, siehe *Schwab.* **114**, 23.
Stickstoffdioxyd, Schallgeschwindigkeit. *Selle, H.* **104**, 1.
Stickstoffpentoxyd, Zerfall. *Bodenstein, M.* **104**, 51.
Stokes-Einsteinsches Gesetz für diffundierende Moleküle. *Cohen, E.* und *Bruins, H. R.* **103**, 404.
Strahlung, Absorption und Dispersion. *Weigert, F.* **101**, 414.
Strahlungsumformungen. I. *Weigert, F.* **102**, 416.
— Theorie. II. Photochemische Chlorreaktionen. *Weigert, F.* **106**, 407.
— experimenteller Beitrag zur Theorie. *Kornfeld, P.* **108**, 118.
Strömungsdoppelbrechung von Farbstofflösungen. *Freundlich, H., Schuster, C.* und *Zocher, H.* **105**, 119.
Stromverstärkungseffekt, elektrolytischer. *Reichinstein, D.* **102**, 209.

Tellurige Säure als Base. *Kasarnowsky, J.* **109**, 287.
Teslaströme, Entladungsvorgänge in Gasen. *Fischer, H.* **104**, 74.
Tetralin, physikalisch-chemische Untersuchungen. *Herz, W.* und *Schuftan, P.* **101**, 269.
— Oberflächenspannung. *Grunmach, L.* und *Schweikert, G.* **113**, 432.
Tetrachlorkohlenstoff, Lösungsvorgang vom Chlor. *Schwab, G. M.* und *Hantke, G.* **114**, 251.
Thallium, Legierung mit Wismuth, elektrische Leitfähigkeit und chemische Konstitution. *Guertler, W.* und *Schulze, A.* **106**, 1.
Thioharnstoff, Oxydation an Kohle. *Freundlich, H.* und *Fischer, A. H.* **114**, 412.
Thorium über die Aufnahme von Uran X durch Kohle. *Freundlich, H.* und *Wreschner, M.* **106**, 366.
Tiefen-Temperaturen, spezifische Wärme. *Lange, F.* **110**, 343.
Tonerde, Gewinnung aus Ton. *Specketer, H.* **110**, 514.
Trocknung von Luft durch Salze. *Obermiller, J.* **109**, 145.
— Einfluss auf innere Umsetzung. II. *Smits, A.* **111**, 161.
Troutonsche Regel der Vordampfungswärme. *Byk, A.* **110**, 291.

Umkehrungserscheinungen, Deutung der photographischen. *Arens, H.* **114**, 337.
Umsetzungen, chemische, bei veränderlichen Konzentrationen. *Frenzel, C.* **110**, 547.
Umwandlung, Geschwindigkeit chemischer U. fester Stoffe. *Hinshelwood, C. N.* und *Bowen, E. J.* **101**, 504.
Ungesättigte Verbindungen. Absorptionsspektra im Ultravioletten. *Lüthy, A.* **107**, 285.
Uran X und Thorium. Aufnahme durch Kohle. *Freundlich, H.* und *Wreschner, M.* **106**, 366.
Uran Z und seine Muttersubstanz. *Hahn, O.* **103**, 461.
Uranyloxalat, Chemismus der Photolyse. *Baur, E.* **111**, 315.
Uranyloxalatphotolyse, Quantenempfindlichkeit. *Büchi, P. F.* **111**, 269.

Übersättigte Flüssigkeiten, Wachsen von freischwebenden Gasblasen. *Fricke*, *K.* und *Blencke*, *W.* **107**, 136.
Überspannung des Wasserstoffs an Legierungen. *Fischer*, *P.* **113**, 326.
Übernahme von photometrischen Registrierungen durch die Physikalisch-Technische-Reichsanstalt. **107**, 453.

Valenzzahl der Atome, Beziehungen zu den Atomkonstanten. *Hückel*, *W.* **104**, 262.
Vanadinpentoxyd, Quantitative Untersuchungen. I. Strömungsanisotropie. *Freundlich*, *H.*, *Stapelfeldt*, *P.* und *Zocher*, *H.* **114**, 161.
— — — II. Das Wirbelkreuz. *Freundlich*, *H.*, *Stapelfeldt*, *P.* und *Zocher*, *H.* **114**, 190.
Verbrennungswärme, Festsetzung von Normalsubstanzen. *Jaeger*, *W.* und *v. Steinwehr*, *H.* **114**, 59.
Verdampfungswärme, Gleichungen für unassoziierte Flüssigkeiten. *Kistiakowsky*, *Wl.* **107**, 65.
— Abhängigkeit von den Molekularkräften. *Plácinteanu*, *J. J.* **113**, 290.
Verdrängungseffekt, elektrolytischer. *Reichinstein*, *D.* **102**, 209.
Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Äther und deren Anwendung zu analytischen Zwecken. *Auerbach*, *F.* und *Zeglin*, *H.* **103**, 200.
— von Stoffen. *Schilow*, *N.* und *Lepin*, *L.* **101**, 353.
— — — Adhäsionskräfte in Lösungen. IV. *Wosnessensky*, *R.* **104**, 46.
Viskosimetrie, kolloide Lösungen. *Ostwald*, *Wo.* **111**, 62.
Volumänderung, fiktive, experimentelle Bestimmung im Lösungsgleichgewicht. II. *Cohen*, *E.*, *de Meester* und *Moesveld*, *A. L. Th.* **108**, 103.

Waalssche, van der, Zustandsgleichung und der flüssige Aggregatzustand. II. *Berger*, *J.* **115**, 1.
Waals, van der, Folgerungen der Gleichung. *Centnerszwer*, *M.* **107**, 81.
Wärmeleitung, Differentialmethode zur Messung kleiner Drucke. *Daudt*, *W.* **106**, 255.
Wärmeleitfähigkeit, Bestimmung. *Schreiner*, *E.* **112**, 1.
Wasser, Kataphorese in organischen Flüssigkeiten. *Gyemant*, *A.* **102**, 74.
Wasserdampf, thermische Grössen. *Nesselmann*, *K.* **108**, 309.
Wasserstoff, Verhalten von aktivem W. *Bonhoeffer*, *K. F.* **113**, 199.
— in Platin gelöst. *Bennewitz*, *K.* und *Günther*, *P.* **111**, 256.
— chemische Konstante. *van de Sande Bakhuyzen*, *W. H.* **111**, 57.
— Oxydation durch Kaliumpermanganat. *Wilke*, *E.* und *Kuhn*, *H.* **113**, 313.
Wasserstoffelektrode, Einfluss der Neutralsalze. *Przeborowski*, *J.* **107**, 270.
— Einwirkung der Neutralsalze. *Arkadjev*, *W. A.* **104**, 192.
Wasserstoffion, Gleichgewicht. *Goldschmidt*, *H.* und *Dahll*, *P.* **108**, 121.
Wasserstoffknallgas, Entflammungstemperatur. *v. Wartenberg*, *H.* und *Kannenberg*, *H.* **105**, 205.
Wasserstoffperoxyd, Anlagerung an Borsäure und Borationen. *Menzel*, *H.* **105**, 402.
Wasserstoffsuperoxyd, Katalyse durch Eisensalze. *Spitalsky* und *Petin*, *N.* **113**, 161.
Weinsäure, Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten zweibasiger Säuren. *Paul*, *P.* **110**, 417.
Westonelement (Internationales), Mestabilität und Unbrauchbarkeit als Spannungsnormale. II. *Cohen*, *E.* und *Moesveld*, *A. L. Th.* **104**, 403.
Westonsches Normalelement. Cadmiumamalgame. *Schulze*, *A.* **105**, 177.
Wiedemann-Franzsches Gesetz. *Eucken*, *A.* und *Neumann*, *O.* **111**, 431.

Wismut, Legierungen mit Thallium elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Konstitution. *Guertler, W.*, und *Schulze, A.* **106**, 1.
Wismutchlorid, Hydrolyse. *Jellinek, K.* und *Kühn, W.* **105**, 337.
Wolfram, Makrokristallbildung durch Sammelkristallisation. *Alterthum, H.* **110**, 1.

X-Strahlen, Beugung durch Kristalle. Nobel-Vorlesung. *Bragg, W. L.* **104**, 337.

Zellulose, Änderungen im Faserröntgenogramm der — bei der Quellung in konzentrierten wässerigen Lösungen. *Katz, J. R.* und *Mark, H.* **115**, 388.
Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. I. *Centnerszwer, M.* und *Bruzs, B.* **115**, 365.
Zersetzungsspannung einiger nichtwässeriger Lösungen. *Finkelstein, W.* **115**, 303.
Zinksulfat, Gleichgewichte im System —-Wasser. *Cohen, E.* und *Moesveld, A. L. Th.* **115**, **432**.
— Löslichkeitskurven. *Cohen, E.* und *Hetterschij, C. W. G.* **115**, 440.
— Spezifische Wärme. *Cohen, E., Helderman, W. D.* und *Moesveld, A. L. Th.* **112**, 135.
Zinksulfid, Schwärzung durch Licht. *Schleede, A.* **106**, 386.
Zinksulfidphosphore. Schwärzungsprozess. *Loeb, L. B.* **109**, 77.
Zinnsäure, alkalipeptisierte. *Wintgen, R.* **103**, 238.
Zuckerarten, Katalyse von H'-Ionen und Fermente. *Kuhn, R.* und *Sobotka, H.* **109**, 65.
Zustandsgleichung van der Waals. *Berger, J.* **111**, 129.
— Wohlsche. *Nesselmann, R.* **108**, 309.
Zweibasische Säuren, Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten. *Paul, Th.* **110**, 417.
Zwitterion, Zur Frage der Existenz. *Blüh, O.* **111**, 251.
— *Blüh, O.* **106**, 341.
— Innere Salze. *Thiel, A.* **113**, 53.

Autorenregister zu Band 101—115.

Jahreszahlen.
1922: Band 101 und 102. 1923: Band 103 bis 107.
1924: Band 108 bis 113. 1925: Band 114 und 115.

Aas, P., siehe *Goldschmidt.* **112**, 423.
Abderhalden, E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. 30. und 37. Auflage. **101**, 329 (R).
— Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. **102**, 112 (R).
— Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abteilung III: Physikalisch-chemische Methoden. Teil A., Heft 4. **114**, 506 (R).
Abel, E., Zur Theorie der thermodynamischen Phasengrenzpotentiale. **110**, 587.
— Nachtrag zu meiner Arbeit: „Theorie der thermodynamischen Phasengrenzpotentiale". **112**, 206.
— und *Fürth A.*, Kinetik der Perjodatreduktion durch arsenige Säure. **107**, 305.
— Kinetik der Jodbildung aus Jodid und Perjodat. **107**, 313.
Airoldi, H., siehe *Skrabal, A.* **111**, 109.
Alterthum, H., Zur Kinetik der Makrokristallbildung in Wolfram durch Sammelkristallisation. **110**, 1.
Andrussow, L., siehe *Centnerszwer, M.* **111**, 79.
— Differential-Methode und -Apparat zur Bestimmung der Dissoziationsisochoren und Untersuchungen über die Kinetik der thermischen Dissoziation des Cadmiumkarbonats. **115**, 273.
Angelo Angeli, Die Analogien zwischen dem Verhalten einiger Derivate des Benzols und dem der entsprechenden Derivate der aliphatischen Reihe. **115**, 335 (R).
Antonoff, G. N., Über die Oberflächenspannung fester Körper. **102**, 388.
— Die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Dichte. **112**, 461.
Archenhold, G., siehe *Eggert.* **110**, 497.
Arens, Hans, Zur Deutung der photographischen Umkehrungserscheinungen. **114**, 337.
Arkadjew, W. A., Eine elektrometrische Untersuchung der Einwirkung der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode. Vorläufige Mitteilung. **104**, 192.
Arndt, K., Handbuch der physikalisch-chemischen Technik. 2. Auflage. **108**, 151 (R).
— Elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Ätznatron. **110**, 237.
— Grundbegriffe der physikalische Chemie. 4. Auflage. **111**, 476 (R).
Arrhenius, S., Die Chemie und das moderne Leben. **104**, 333 (R).
Auerbach, F., Beiträge zur Kenntnis der Ameisensäure. I. Mitteilung. Zur gravimetrischen Bestimmung der Ameisensäure. **103**, 161.
— Beiträge zur Kenntnis der Ameisensäure. II. Mitteilung. Die elektrolytische Dissoziation der Ameisensäure. **103**, 178.

Auerbach, F., Beiträge zur Kenntnis der Ameisensäure. III. Mitteilung. Die Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Äther und deren Anwendung zu analytischen Zwecken. **103**, 200.
— Zur Theorie und Praxis der elektrometrischen Säuretitration. **110**, 65.
Auerbuch siehe *Centnerszwer*. **115**, 29.

Bakker, G., Theorie der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. **104**, 10.
— Zur Theorie der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. **107**, 97.
Bartels, R., siehe *Freundlich*. **101**, 177.
Bauer, H., Geschichte der Chemie. Zwei Bände. **105**, 176 (R).
— *K.*, Chemie-Büchlein. **114**, 334 (R).
Baur, E., Der Chemismus der Photolyse von Uranyloxat. **111**, 315.
— Über das einseitige Gleichgewicht. **112**, 199.
— Über Phasengrenzkräfte. **103**, 39.
— Zur Kritik der Phasengrenzkräfte. **106**, 157.
Bartholinus, E., Versuche mit dem isländischen doppelbrechenden Kristall, die zur Entdeckung einer wunderbaren und aussergewöhnlichen Brechung führten. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 205. **107**, 455 (R).
Basu, Sanat Kumar, siehe *Freundlich, H.* **115**, 203.
Behrens, W. U. und *Drucker, C.*, Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Metallen. **113**, 79.
Benrath, A., Über das räumliche Fortschreiten photochemischer Reaktionen in Gallerten. **103**, 139.
— Chemische Grundbegriffe. **105**, 336 (R).
— Die Nichtmetalle und ihre Verbindungen. **107**, 140 (R).
— Physikalische Chemie. Bd. VIII der wissenschaftlichen Forschungsberichte. **107**, 459 (R).
Belavić, M., siehe *Skrabal*. **103**, 451.
Bennewitz, K., Theorie der Gasentartung und der Nullpunktsenergie. **110**, 725.
— und *Günther, P.*, Über den Zustand des in Platin gelösten Wasserstoffes. **111**, 256.
Berényi, L., Neuere Adsorptionsberechnungen. **105**, 55.
Berger, J., Die van der Waalssche Zustandsgleichung und der flüssige Aggregatzustand. **111**, 129.
— Die van der Waalssche Zustandsgleichung und der flüssige Aggregatzustand. II. **115**, 1.
Berliner, A. und *Scheel, K.*, Physikalisches Handwörterbuch. **114**, 157 (R).
Bethe, H., siehe *Bethe, A.* **112**, 250.
— und *Albrecht* und *Terada, Y.* Versuche zur Theorie der Dialyse. **112**, 250.
Beutner, R., Über Phasengrenzkräfte. Entgegnung an Baur. **104**, 472.
Bikerman, J. J., Elektrostatische Theorie anormaler Flüssigkeiten. **104**, 55.
— Über Organosole des Arsentrisulfids. **115**, 261.
Biltz, M., siehe *Wintgen, R.* **107**, 403.
— *W.*, Über einige Schmelzelektrolyte. **110**, 318.
Bjerrum, N., Die Konstitution der Ampholyte, besonders der Aminosäuren und ihre Dissoziationskonstanten. **104**, 147.

Bjerrum, N., Thermodynamik der Aktivitätskoeffizienten und der osmotischen Koeffizienten. **104**, 406.
— Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. **108**, 82.
— Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren und ihre Anwendung zur Berechnung molekularer Dimensionen. **106**, 219.
— Zur Theorie der osmotischen Drucke der Membranpotentiale und der Ausflockung von Kolloiden. Untersuchungen über kolloides Chromihydroxyd. **110**, 656.
Blencke, W., siehe *Fricke*. **107**, 136.
Bloch, W., siehe *Herz*. **110**, 23.
Block, B., Die sieblose Schleuder von Sink- und Schwebestoffen. **101**, 332 (R).
Blüh, O., Zur Frage der Existenz des Zwitterions. **106**, 341.
— Bemerkungen zu meiner Arbeit: Zur Frage der Existenz des Zwitterions. **111**, 251.
Bodenstein, M., Der Zerfall des Stickstoffpentoxyds. Eine Bemerkung zu der Abhandlung von Daniels und Johnston. **104**, 51.
— Bildung und Zerfall von Phosgen in der Wärme. **110**, 399.
— und *Lütkemeyer, H.*, Die photochemische Bildung von Bromwasserstoff und die Bildungsgeschwindigkeit der Brommolekel aus den Atomen. **114**, 208.
Bodforss, S., siehe *Collenberg*. **101**, 117.
— Über die Beeinflussung von verschiedenen chemischen Reaktionen durch Substituenten. **102**, 40.
— Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Phenylhydrazonbildung. **109**, 223.
Bogatsky, W., siehe *Petrenko-Kritschenko*. **115**, 289.
Bogue, R. H., The Chemistry and Technologry of Gelatin and Glue. 1. Auflage. **108**, 434 (R).
Bohr, N., Über den Bau der Atome. **114**, 159 (R).
— Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. **104**, 336 (R).
Bonhoeffer, K. F., Das Verhalten von aktivem Wasserstoff. **113**, 199.
— Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung. **113**, 492.
Born, M., Aufbau der Materie. **101**, 327 (R).
— Relativitätstheorie Einsteins. 3. Auflage. **105**, 173 (R).
— Das Wesen der Materie. 2. Auflage. **114**, 355 (R).
Bosch van den, J. C., siehe *Cohen, E.* **114**, 453.
Bowen, E. J., siehe *Hinshelwood, C. N.* **101**, 504.
Bragg, W. L., Die Beugung von *X*-Strahlen durch Kristalle. Nobelvorlesung. **104**, 337 (R).
Braun, K., Die Seifenfabrikation. **102**, 110 (R).
— Die Seifenfabrikation. Zweite neubearbeitete Auflage. Sammlung Göschen Nr. 336. **107**, 459 (R).
Braune, H., Über die Dissoziation des Joddampfes und der chemischen Konstante des einatomigen Jods. **102**, 480.
— Über Diffusion in Mischkristallen. Nach Versuchen von Herrn Dr.-Ing. H. Hellweg. **110**, 147.
— und *Kahn, O.*, Über die Beweglichkeit der Ionen in festem Kuprosulfid. **112**, 270
Bredig, G., Ein Beispiel photochemischer Reaktionskoppelung ($COCu_2 + H_2$) und die photochemische Zersetzung des Formaldehyds. **110**, 521.
Brodsky, A., Die elektrolytische Dissoziationstemperatur und das Lösungsmittel. **108**, 293.

Brosche, A., siehe *Foerster*. **110**, 435.
Brönsted, J. N., Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. I. **102**, 169.
— Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. II. **115**, 337.
— Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für Ionengleichgewichte. **103**, 307.
— und *Pedersen, K.*, Die katalytische Zersetzung des Nitramids und ihre physikalisch-chemische Bedeutung. **108**, 185.
Bruins, H. R., siehe *Cohen*. **103**, 337, 349, 404. **109**, 397, 422. **114**, 441.
Brunner, E., siehe *Skrabal, A.* **111**, 109.
Bruzs, B. **114**, 237.
— siehe *Centnerszwer, M.* **115**, 365.
Büchi, P. F., Die Quantenempfindlichkeit der Uranyloxalatphotolyse. **111**, 269.
Buchwald, E., Das Korrespondenzprinzip. **111**, 319 (R).
Butler, J. A. V., Löslichkeit, Lösungswärme und Gitterenergie von Salzen. **113**, 279.
Byk, A., Die revidierte Troutonsche Regel der Verdampfungswärmen und die Quantentheorie. **110**, 291.

Carl, H., Prüfung der Kompressionsgleichungen der Flüssigkeiten aus den Daten von Amagat und Bridgman. **101**, 238.
Cassel, H., Über den Dampfdruck binärer Gemische. **101**, 104.
— Verhältnisse der Dolezalekschen Lösungstheorie zu der von Planck. **101**, 235.
Centnerszwer, M., Über einige Folgerungen der Gleichung van der Waals. **107**, 81.
— und *Andrussow, L.*, Über die Dissoziation des Cadmiumkarbonats und eine neue Methode zur Bestimmung der Dissoziationsspannungen. **111**, 79.
— und *Bruzs, B.*, Die stufenweise Dissoziation des Magnesiumkarbonats. **114**, 237.
— *Falk, G.* und *Awerbuch, A.*, Über Dissoziation des Bleikarbonats. **115**, 29.
— und *Bruzs, B.*, Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. I. Geschwindigkeit der Dissoziation des Magnesiumkarbonats. **115**, 367.
Cermak, P., Die Röntgenstrahlen. **108**, 277 (R).
Christiansen, J. A., Über das Geschwindigkeitsgesetz monomolekularer Reaktionen. **103**, 91.
— Über den thermischen Zerfall des Phosgens. Reaktionskinetische Studie. **103**, 99.
— Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. **104**, 451.
— Über die Geschwindigkeit bimolekularer Reaktionen in Lösungen. **113**, 35.
Coehn, A., Der Einfluss des Wasserdampfdruckes und der Wellenlänge auf die photochemische Chlorwasserstoffbildung. **110**, 705.
Cohen, E., Die interferometrische Analyse flüssiger Gemische von organischen Stoffen. **103**, 337.
— Ein Präzisionsverfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in beliebigen Lösungsmitteln. **103**, 349.
— Über die Gültigkeit des Stokes-Einsteinschen Gesetzes für diffundierende Moleküle. **103**, 404.
— Metastabilität des „Internationalen Westonelementes" und dessen Unbrauchbarkeit als Spannungsnormale. **104**, 403.
— Piëzochemische Studien. XVIII. Ein allgemeines, direktes Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung bei hohem Druck. **104**, 323.
— Piëzochemische Studien. XIX. Die experimentelle Bestimmung der fiktiven Volumänderung im Lösungsgleichgewicht. **105**, 145.

Cohen, E., Piëzochemische Studien. XX. Experimentelle Prüfung des Braunschen Gesetzes auf elektrischem Wege. **105**, 155.
— *de Meester, W. H. T., Moesveld*, Piëzochemische Studien. XXIV. Die experimentelle Bestimmung der fiktiven Volumänderung im Lösungsgleichgewicht. II. **108**, 103.
— und *Kooy, J.*, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. IV. **109**, 81. V. **109**, 97. VI. **109**, 100. VII. **109**, 109.
— und *Bruins, H. R.*, Die potentiometrische Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in Quecksilber. **109**, 397.
— Piëzochemische Studien. XXV. Der Einfluss des Druckes auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in Quecksilber. **109**, 422.
— *Helderman, W. D.* und *Moesveld, A. L. Th.*, Die wahre spezifische Wärme von Salzlösungen (Cadmiumjodid, Ammoniumnitrat und Zinksulfat). **112**, 135.
— *Moesveld, A. L. Th.* und *Helderman, W. D.*, Ein Kalorimeter zur elektrischen, adiabatischen Bestimmung von Lösungswärmen. **112**, 141.
— *de Meester, Wilhelma, A. T.* und *Moesveld, A. L. Th.*, Ein Apparat zur genauen Bestimmung von Löslichkeiten. **112**, 150.
— und *Helderman, W. D.*, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. VIII. **113**, 145.
— und *Hetterschij, C. W. G.*, Die Löslichkeitskurven des Zinksulfats. **115**, 440.
— und *Bruins, H. R.*, Ein Präzisionsverfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in beliebigen Lösungsmitteln. II. **113**, 157.
— *de Meester, Wilhelma A. T.* und *Moesveld, A. L. Th.*, Piëzochemische Studien. XXVI. Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit. Das System Naphthalin-Tetrachloräthan. **114**, 321.
— und *Bruins, H. R.*, Piëzochemische Studien. XXVII. Der Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit, Viskosität und äusserem Druck. **114**, 441.
— und *Bosch van den, J. C.*, Piëzochemische Studien. XXVIII. Löslichkeitsbestimmung bei hohem Druck mittels elektrischer Widerstandsbestimmung. **114**, 453.
— und *Moesveld, A. L. Th.*, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. IX. **111**, 151.
— und *Moesveld, A. L. Th.*, Gleichgewichte im System Zinksulfat-Wasser. **115**, 433.
Colell, R., Aussergewöhnliche Druck- und Temperatursteigerung bei Dieselmotoren. Eine Untersuchung. **104**, 335 (R).
Collenberg, O., Über die Reduktions- und Oxydationswirkungen von Wechselströmen. Eine Studie über die Reaktionskinetik in heterogenen Systemen. **101**, 117.
— Über die Oxydationspotentiale der Molybdän- und Wolfram-Oktocyanide. **109**, 353.
Cornu, F., Blätter liebenden Gedenkens und Verstehens. **114**, 335 (R).
Czerwinsky, J., siehe *Jellinek*. **102**, 438.
— siehe *Jellinek*. **110**, 192.

Dahll, P., siehe *Goldschmidt*. **108**, 121. **114**, 1.
Dannemann, F., Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange. 2. Auflage. **112**, 158 (R).
— Die Anfänge der experimentellen Forschung und ihre Ausbreitung. **114**, 158 (R).
Dassler, A., siehe *Thiel, A.* **108**, 298.
Daudt, W., Eine Differentialmethode zur Messung kleiner Drucke mittels der Wärmeleitung. **106**, 255.

Decker, H., Über die Zahl der Atomringe im Molekül. Beitrag zum natürlichen System der chemischen Verbindungen. **107**, 111.
Dessau, B., Lehrbuch der Physik. **102**, 507 (R).
Descartes, R., Geometrie, deutsch, herausgegeben von L. Schlesinger. 2. Auflage. **106**, 303 (R).
Deventer, Ch. M. van, Eine verspätete Berichtigung. **106**, 155.
Diels, O., Einführung in die anorganische Experimentalchemie. **107**, 141 (R).
Dietrich, W., Einführung in die physikalische Chemie für Biochemiker, Mediziner, Pharmazeuten und Naturwissenschaftler. 2. verbesserte Auflage. **112**, 159 (R).
Dobler, F., Reaktionskinetische Studien über die Einwirkung von Ammoniak und aromatische Aldehyde. **101**, 1.
Donath, E. und *Burian, Otto*, Die Kohlensuboxyde. **114**, 336 (R).
Dreibholz, Untersuchungen binärer und ternärer Molybdänlegierungen. Forschungsarbeiten 10. **108**, 1.
Drucker, C., Bemerkungen zu den Abhandlungen von R. Lorenz und Landé: „Über eine einfache Ermittlung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens starker Elektrolyten". **105**, 472.
— siehe *Behrens, W.* **113**, 79.
— und *G. Riethof*, Untersuchungen über die Konstitution starker Elektrolyte. I. Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Lithiumchlorid und Chlorwasserstoff. **111**, 1.
Durau, F., siehe *Schmidt.* **108**, 128.

Ebert, Ludwig, Zur Bedeutung der dielektrischen Polarisation in reinen Stoffen und Mischungen. **113**, 1.
— Über die Frage nach der genauen Grösse der elektrischen Momente von Dipolmolekülen und die chemische Bedeutung der Orientierungspolarisation. **114**, 430.
Eggert, J., Das optische Streuvermögen photographisch entwickelter Silberschichten. **110**, 497.
Ehrenstein, R., Der praktische Chemiker. **102**, 109 (R).
Ehringhaus, A., Boraxschmelzen mit Goldteilchen von abgestufter Grösse und deren Anwendung zur Prüfung der von Smoluchowskischen Koagulationstheorie. **104**, 301.
— und *Wintgen, R.*, Die Lichtabsorption von fein in geschmolzenem Borax verteiltem Gold. **108**, 406.
Eichwald, E., Probleme der Nahrungsmittelchemie. **102**, 109 (R).
Einstein, A., Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung. **105**, 334 (R).
Ephraim, F., Anorganische Chemie. **106**, 160 (R).
Estermann, J. und *Stern, O.*, Über die Sichtbarmachung dünner Silberschichten auf Glas. **106**, 399.
— Über die Struktur dünner Silberniederschläge. **106**, 403.
Eucken, A., Grundriss der physikalischen Chemie. **104**, 174 (R).
— Fortschritte der Chemie, Physik und physikalische Chemie. Band 18, Heft 2. **115**, 160 (R).
— Grundriss der physikalischen Chemie für Studierende der Chemie und verwandter Fächer. Zweite Auflage. **114**, 501.
— Über die Bildung des Ozons bei niedrigen Drucken und tiefen Temperaturen **107**, 436.

Eucken, A. und *Neumann, O.*, Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. **111**, 431.
– und *Karwat, E.*, Die Bestimmung des Wärmeinhaltes einiger kondensierter Gase. **112**, 467.
Euler, H. v., Reaktionsvermittelnde Moleküle bei einer Licht- und Dunkelreaktion. **110**, 243.

Fabinger, J., siehe *Jirsa, F.* **109**, 260.
Fajans, K., Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. **103**, 156 (R).
– Über die Besetzungsdichte bei der Adsorption von Silberionen durch Bromsilber. **105**, 255.
Falk, K. G., Catalytic Action. **109**, 143 (R).
– The Chemistry of Enzyme Actions. 2. Auflage. **114**, 503.
– *G.* siehe *Centnerszwer.* **115**, 29.
Färber, E., Die geschichtliche Entwicklung der Chemie. **102**, 111 (R).
Faust, O., Binäre Flüssigkeitsgemische. **101**, 94. **113**, 482.
Feussner, O., Eine Bemerkung zu der Arbeit der Herren A. Eucken und O. Neumann „Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes". **114**, 320.
Fichter, Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse. **102**, 110 (R). 3. Auflage. **105**, 334 (R).
Finkelstein, W., Kryoskopische Untersuchungen einiger Lösungen in Brom. **105**, 10.
– Zersetzungsspannung einiger nichtwässeriger Lösungen. **115**, 303.
Fischer, H., Über Entladungsvorgänge in Gasen bei Anwendung von Teslaströmen. **104**, 74.
– *M. H.*, Seifen und Eiweissstoffe. **107**, 142 (R).
– *P.*, Über die Überspannung des Wasserstoffs an Legierungen. **113**, 326.
Fodor, A., Das Fermentproblem. **104**, 336.
Foerster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen. 3. Auflage. **101**, 334 (R). 4. Auflage. **107**, 454 (R).
– Über die schwefligsauren Salze des Natriums und des Kaliums. **110**, 435.
Foote, P. D. und *P. L. Mohler*, The Origin of Spectra. **106**, 442 (R).
Forker, G., Chemie und Mineralogie. **102**, 508 (R).
Frank, L., Über Eigenschafts-Zusammensetzungs-Kurven binärer Flüssigkeitsgemische. **114**, 257.
Franke, A., Leitfaden für chemische Übungen der Studierenden der Medizin. 2. Auflage. **108**, 279 (R).
Frankenburger, W., siehe *Fajans, K.* **105**, 255.
– Über die spektrale Empfindlichkeit des Bromsilbers und ihre Beeinflussung durch adsorbierte Stoffe. **105**, 273.
Frenzel, C., Über die Berechnung der Arbeit chemischer Umsetzungen bei veränderlichen Konzentrationen. **110**, 547.
Fricke, R., Energieumsätze bei der Koagulation von Kolloiden, insbesondere beim „thermokinetischen" Koagulationsmechanismus. **101**, 185.
– Über das Wachsen von freischwebenden Gasblasen in mit demselben Gase übersättigten Flüssigkeiten. Kurze ergänzende Mitteilungen. **107**, 136.
– Über alternde Metallhydroxyde und über das System Chromhydroxyd, Chromit, Natronlauge. Zum Teil nach Versuchen von O. Windhausen. **113**, 248.

Fricke, R., Wachsen von freischwebenden Gasblasen in mit demselben Gase übersättigten Flüssigkeiten. **104**, 363.
— Zur Theorie der Liesegangschen „rhythmischen" Fällungen. Mit einigen Versuchen v. H. Kleebeck und E. Frieling. **107**, 41.
Friedrich, W., siehe *Meyer*. **102**, 369.
Freundlich, H., Grundzüge der Kolloidlehre. **111**, 474 (R).
— Kapillarchemie. **103**, 507 (R). 3. Auflage. **107**, 144 (R).
— Über die Elastizität von Solen und Gelen. **104**, 203.
— Über die Strömungsdoppelbrechung von Farbstofflösungen. **105**, 119.
— Über die Aufnahme von Uran X_1, und Thorium durch Kohle. **106**, 366.
— Zur Kinetik von Reaktionen, bei denen Halogenatome aus der inneren Wirkungssphäre in die äussere treten. **101**, 177.
— und *Basu Sanat Kumar*, Über den Einfluss des Rührens auf die Koagulation hydrophober Sole. **115**, 203.
— und *Fischer, Arthur H.*, Über die Kinetik der Oxydation des Thioharnstoffes an Kohle. **114**, 412.
— und *Schalek, E.*, Über die Zähigkeit und Elastizität kolloider Lösungen. **108**, 153.
— *Stapelfeldt* und *Zocher, H.*, Quantitative Untersuchungen am Vanadinpentoxydsol. I. Die Strömungsanisotropie. **114**, 161. II. Das Wirbelkreuz. **114**, 190.
— und *Zeh, H. P.*, Über den Einfluss der Wertigkeit bei der Koagulation und der Kataphorese. **114**, 65.
Frumkin, A., Phasengrenzkräfte und Adsorption an der Trennungsfläche Luft. (Lösung anorganischer Elektrolyte). **109**, 39.
— Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche gasförmig flüssig. II. Teil. Adsorption und Lagerung der Moleküle aliphatischer Verbindungen. **111**, 190.
— Zur Theorie der Elektokapillarität. I. Kapillarelektrischer Erscheinungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. **103**, 43.
Fürth, A., siehe *Abel, E.* **107**, 305. **107**, 313.

Gans, R., Wie werden Metalle von Säuren angegriffen? (Nach Versuchen von Z. Weinstock und A. Eliçabe). **109**, 49.
Gantzckow, H., siehe *Schleede, A.* **106**, 37.
Gerlach, W., Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie. Sammlung Vieweg, Heft 58. **106**, 442 (R).
Goldberger, A. v., siehe *Bredig*. **110**, 521.
Goldschmidt, H., Neue Studien über die Diazoamidoumlagerung. (Mitgeteilt v. H. Goldschmidt). **110**, 251.
— und *Aas, F.*, Die Leitfähigkeit schwacher Säuren in Methylalkohol und die Alkoholyse ihrer Anilinsalze. **112**, 423.
— und *Dahll, P.*, Über das Gleichgewicht Wasserstoffion-Methylalkohol-Wasser. **108**, 121.
— — Die Leitfähigkeiten und die katalytische Wirkung der drei starken Halogenwasserstoffsäuren in methyl- und äthylalkoholischer Lösung. **114**, 1.
Gonell, H. W. und *Mark, H.*, Röntgenographische Bestimmung der Strukturformel des Hexamethylentetramins. **107**, 181.
Gordon, H., siehe *Jellinek, K.* **112**, 207.

Götz, S. D. und *Pamfil, G. P.*, Diffusion von Molekülen und Ionen in der Lösung einer anderen Substanz und die bewegungshemmende Wirkung dieser Lösung. **109**, 165.
Grafe, V., Chemie der Pflanzenzelle. **105**, 335 (R).
Grimm, H. G., Zur Frage des Baues der Ionen der seltenen Erden. **101**, 403.
— Periodisches System der Atomionen. **101**, 410.
— Gitterenergien und Ionisierungsarbeiten anorganischer Verbindungen. — IV. Mitteilungen über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen. **102**, 113.
— Nachtrag zu der Arbeit „Gitterenergien und Ionisierungsarbeiten anorganischer Verbindungen". **102**, 504.
— Zusammenhänge zwischen Bildungswärmen, Gitterenergien und Ioneneigenschaften. V. Mitteilung über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen. **102**, 141.
Groß, Ph., Über die Dissoziation starker Elektrolyte in sehr verdünnten Lösungen. **104**, 315.
— und *Halpern, O.*, Über Mischelektroden zweiter Art. **115**, 54.
Grossmann, P., Über die Tautomerie des Acetessigesters und des Acetylacetons. Die Absorptionsspektren dieser und verwandter Verbindungen. **109**, 305.
Groth, P., Mineralogische Tabellen. **104**, 176 (R).
Grube, G., Grundzüge der angewandten Elektrochemie. **103**, 506 (R).
Grunmach, L. und *Schweikert, G.*, Oberflächenspannung von Tetralin, Dekalin und Spindelöl. **113**, 432.
Guertler, W., Die elektrische Leitfähigkeit und die chemische Konstitution der Legierungen. I. Das System Blei-Thallium. **104**, 269.
— und *Schulze, A.*, Die elektrische Leitfähigkeit und die chemische Konstitution der Legierungen. II. Das System Wismut-Thallium. **106**, 1.
— und *Schulze, A.*, Die elektrische Leitfähigkeit einiger Gold-Eisen-Legierungen (als Beispiel für das elektrische Verhalten begrenzter Mischkristallreihen). **101**, 90.
Günther, P., Ein Röntgenspektrograph für chemisch-analytische Zwecke. **106**, 433.
— siehe *Bennewitz, R.* **111**, 251.
— Über die innere Reibung der Gase bei tiefen Temperaturen. **110**, 626.
Gurewitsch, W. G., siehe *Timofeew.* **115**, 161.
Gurwitsch, L., Über die Aktivität der Oberflächenschicht von Flüssigkeiten. **109**, 375.
— Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung. 2. Auflage. **115**, 336 (R).
— Zur Kenntnis der heterogenen Katalyse. **107**, 235.
Gyemant, H., Das elektrische Potential beim Phasengleichgewicht. **104**, 475.
— Die Kataphorese von Wasser in organischen Flüssigkeiten. **102**, 74.
— Eine Theorie der Ionenadsorption. **108**, 387.
— Über das ε- und ζ-Potential an der Grenzfläche Bariumsulfat-Wasser. **103**, 260.

Haar van der, A. W., Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glucosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren. **102**, 109 (R).
Haas, A., Das Naturbild der neuen Physik. Zweite wesentlich vermehrte und verbesserte Auflage. **111**, 473 (R).
— Einführung in die theoretische Physik. I. Band, dritte und vierte völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage. **108**, 433 (R).

Haas, A., Vektoranalyse in ihren Grundzügen und wichtigsten physikalischen Anwendungen **104**, 176 (R).
Haber, F., Fünf Vorträge aus den Jahren 1920—1923. **112**, 319 (R).
Hahn, F., Leitfaden der quantitativen Analyse. **103**, 156 (R).
— *v., F. V.*, Über die Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, **102**, 508 (R).
— *O.*, Über das Uran *Z* und seine Muttersubstanz. **103**, 461.
Halban, H. v., Die Lichtabsorption des Chlors. **103**, 55.
— und *Ebert L.*, Über die optische Absorption gelöster Salze. **112**, 321.
— — Die elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure in wässeriger Lösung. **112**, 359.
Halpern, O., siehe *Groß, Ph.* **115**, 54.
Handovsky, H., Grundbegriffe der Kolloidchemie und ihre Anwendungen in Biologie und Medizin. **108**, 277 (R).
— Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner. **102**, 364 (R).
Hantke, G., siehe *Schwab, G. M.* **114**, 251.
Hantzsch, A., Die Theorie der ionogenen Bindung als Grundlage der Ionentheorie. **112**, 492 (R).
Helderman, W. D., siehe *Cohen.* **109**, 100. **112**, 135, 141.
Henglein, Fr. A., Die thermische Ausdehnung einiger Alkalimetallhalogenide bei tiefen Temperaturen. **115**, 91.
Hermans, P. H., Über die Reaktion einiger Glykole mit Aceton. Ein Beitrag zur Kenntnis der feineren räumlichen Konfiguration organischer Moleküle. **113**, 337.
Herz, W., Beziehungen der Molekularrefraktion zu anderen Eigenschaften. **101**, 54.
— Die Dielektrizitätskonstanten bei der kritischen Temperatur. **103**, 269.
— Kenntnis kritischer Grössen. **104**, 433.
— Leitfaden der theoretischen Chemie. 3. Auflage. **106**, 304 (R).
— Physikalisch-chemische Untersuchungen an Tetralin und Dekalin. **101**, 269.
— Physikalisch-chemische Untersuchungen an Verbindungen der Cyklohexanreihe. **110**, 23.
Herzfeld, K. F., Anhang: Eine elektrostatische Überschlagsrechnung zur obigen Arbeit. **105**, 329.
— Zur kinetischen Theorie des Gibbsschen Satzes über Adsorption. **107**, 74.
Hetterschij, C. W. G., siehe *Cohen, E.* **115**, 440.
Hevesy, G. v., Die Auflockerung von Kristallgittern. **101**, 337.
— und *Paneth, Fr.*, Lehrbuch der Radioaktivität. **107**, 458 (R).
Hildebrand, Joel H., Solubility. **111**, 160 (R).
Hinshelwood, C. N., Geschwindigkeit chemischer Umwandlung fester Stoffe. **101**, 504.
Höber, R., Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 5. Auflage. **108**, 278 (R).
— Zur Theorie der bioelektrischen Ketten. **110**, 142.
Hodler, A., siehe *Magnus.* **110**, 188.
Hoffmann, A. und *Mark, H.*, Das Gitter der Oxalsäure. **111**, 321.
Van't Hoff-Stiftung, Aufruf von Bewerbern. **106**, 158.
Holluta, J., Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. I. Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure in schwach saurer Lösung. **101**, 34.
— II. Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure in neutraler Lösung. **101**, 489.
— III. Die Reaktion Manganat-Ameisensäure. **102**, 32.
— IV. Die Reaktion Permanganat-Formiat in alkalischer Lösung. **102**, 276.

Holluta, J., V. Der Reaktionsmechanismus der Manganatreduktion und seine Abhängigkeit von der Alkalität. **106**, 276.
— VI. Manganimanganat als Zwischenprodukt der Manganatreduktion. **106**, 324.
— VII. Die Manganatreduktion durch Formaldelyd. **107**, 249.
— VIII. Kinetik und Hydroxylioneneinfluss bei der Stufenreaktion Manganat-Formaldehyd-Formiat. **107**, 333.
— IX. Die Permanganatreduktion beim Übergang von neutraler zu alkalischer Lösung. **113**, 464.
— X. Der Einfluss reaktionsfremder komplexbildender Anionen bei niedriger Acidität. **115**, 137.
— XI. Zur Selbstzersetzung der Permanganate. **115**, 143.
Honcamp und *Nolte*, Agrikulturchemie. Naturwissenschaftliche Reihe der „Wissenschaftlichen Forschungsberichte", Band X. **112**, 491 (R).
Horiba, S., Bestimmung des Dampfdruckes von metallischem Arsen. **106**, 295.
Horovitz, K., Über die Ausbildung von Mischelektroden an Phasengrenzen (zugleich Antwort an die Herren Ph. Gross und O. Halpern). **115**, 424.
Hückel, W., Über vermeintliche Beziehungen zwischen Atomkonstanten und Valenzzahl der Atome. **104**, 262.

Ihering, A. v., Maschinenkunde für Chemiker. **102**, 508 (R).
Iliin, B., Zur allgemeinen Theorie der Sorptionserscheinungen. **107**, 145.
Ishikawa, F., siehe *Cohen, E.* **105**, 155.

Jakob, P., siehe *Kuhn, R.* **113**, 389.
Jaeger, W., Erwiderung auf die Mitteilung von E. Cohen und A. L. Th. Moesveld: Mestabilität des „Internationalen Westonelements" und dessen Unbrauchbarkeit als Spannungsnormale. II. **105**, 204.
— und *Steinwehr, H. v.*, Über die Festsetzung der Verbrennungswärme von Normalsubstanzen. **114**, 59.
Jäger G., Theoretische Physik. IV. Elektromagnetische Lichttheorie und Elektronik. Dritte verbesserte Auflage, Sammlung Göschen, Nr. 374. **107**, 457 (R).
Järvinen, K. K., Die Zustandsgleichung und Kompressibilität des Quecksilbers. **109**, 275.
Jellinek, K., Über die Dissoziation von H_2S, Na_2S und $NaHS$ in wässeriger Lösung. **102**, 438.
— Über das bei der Hydrolyse des Wismutchlorides entstehende heterogene Gleichgewicht. **105**, 337.
— Über Gleichgewichte zwischen Natrium, Erdalkalimetallen und ihren Chloriden im schmelzflüssigen Zustand. **110**, 192.
— und *Gordon, H.*, Über die Komplexität verschiedener Metalltartrationen und die Löslichkeit verschiedener Metallhydroxyde und Metallsulfide. **112**, 207.
— und *Tomoff, G.*, Über Gleichgewicht zwischen Natrium und Kalium und ihren Chloriden im schmelzflüssigen Zustand, sowie über Herstellung von Erdalkalibleilegierungen. **111**, 234.
Jirsa, Franz, Zur Theorie der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung bei anodischer Polarisation. II. Die Anodenverhältnisse des Palladiums in alkalischen Laugen. **113**, 241.

Jirsa, Franz und *Fabinger, Jarosl.*, Über die Auflösung des Bleies in den alkalischen Laugen mittels Sinuswechselstrom. **109**, 260.
— und *Loris, Karl*, Zur Theorie der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung bei anodischer Polarisation. I. Anodenverhältnisse an *Mg-*, *Cd-*, *Zn*, *Hg*-Elektroden in alkalischen Laugen. **113**, 235.
Joël, E., Klinische Kolloidchemie. **108**, 434 (R).
— siehe *Zsigmondy*. **113**, 299.
Johnson, S., siehe *Goldschmidt*. **110**, 251.
Jung, G., siehe *Coehn*. **110**, 705.

Käb, G., Über den Einfluss von Gasbeladungen bei Platinkatalyse. **115**, 224.
Kahn, O., siehe *Braune*. **112**, 270.
Kaigorodoff, A., siehe *Wrewsky*, **112**, 83.
Kailan, A., Über die Bildung und Hydrolyse von Laktonen. II. **101**, 63.
Kannenberg, H., siehe *Wartenberg, v.* **105**, 205.
Karwat, E., siehe *Eucken, A.* **112**, 467.
— Der Dampfdruck des festen Chlorwasserstoffes, Methans und Ammoniaks. **112**, 486.
Kasarnowsky, J., Tellurige Säure als Base. **109**, 287.
Kast, H., Spreng- und Zündstoffe. **102**, 100 (R).
Katz, J. R. und *Mark, H.*, Die Änderungen im Faserröntgenogramm der Zellulose bei der Quellung in konzentrierten wässerigen Lösungen. **115**, 388.
Kellermann, K., siehe *Weigert*. **107**, 1.
Kinji, A., siehe *Osaka*. **110**, 786.
Kirchhoff, siehe *Volmer*. **115**, 233.
Kisch, B., Fachausdrücke der physikalischen Chemie. 2. Auflage. **115**, 336 (R).
Kistiakowsky, W., Über Verdampfungswärme und einige Gleichungen, welche die Eigenschaften der unassoziierten Flüssigkeiten bestimmen. **107**, 65.
Klemenc, A. und *Pollak, F.*, Über die Zersetzung der salpetrigen Säure. **101**, 150.
Klemensiewicz, Z., Das Leitvermögen der Chloride in geschmolzenem Antimonchlorür und die Theorie von Ghosh. **113**, 28.
Klemm, W., siehe *Biltz*. **110**, 318.
Köhler, A., Das Mikroskop und seine Anwendung. **111**, 319 (R).
Kohlweiler, E., Fraktionierte Destillation von Joddampf. **101**, 218.
Kolthoff, J. M., Der Gebrauch der Farbenindikatoren. **102**, 107 (R).
— Der Gebrauch von Farbenindikatoren. Zweite verbesserte Auflage. **111**, 476 (R).
— Konduktometrische Titrationen. **111**, 476 (R).
Kooy, J., siehe *Cohen*. **109**, 100.
König, J. R., Chemische Versuche aus dem Gebiete der anorganischen Chemie. **102**, 112 (R).
Kornfeld, G., Experimenteller Beitrag zur Theorie der Strahlungsumformungen. **108**, 118.
Kosakewitsch, P. P., Stufenweise Hydrolyse und Adsorptionsgleichgewicht (Vorläufige Mitteilung). **108**, 281.
Krais, P., Werkstoffe. **101**, 336 (R).
Kramers, H. A., siehe *Christiansen*. **104**, 451.
Kraus, Chr. A., The Properties of electrolytically conducting systems. **108**, 158 (R).
Kremann, R., Die Restfeldtheorie der Valenz auf Grund der organischen Molekülverbindungen. **109**, 302 (R).

Kremann, R., Über die Elektrolyse von Kalium-Natriumlegierungen. **110**, 559.
Krueger, E., Versuche zur Kenntnis der Doppelbrechung in strömenden Flüssigkeiten. **109**, 438.
Kuhn, H., siehe *Wilke*. **113**, 313.
— *R.*, Zur Theorie des isoelektrischen Punktes. **114**, 44.
— und *Jacob, P.*, Über Mutarotation. Ein Beitrag zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. **113**, 389.
— und *Sobotka, H.*, Vergleich von $H^{\cdot}$-Ionen- und Fermentkatalyse einiger Zuckerarten und Glucoside. **109**, 65.
Kühn, W., siehe *Jellinek*. **105**, 337.
Küster, F. W. und *Thiel, A.*, Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie. **115**, 332 (R).

Laar, J. J. van, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Mit besonderer Berücksichtigung der veränderlichen Werte von a und b, des kritischen Zustandes und der Theorie der Dampfspannungskurven. **112**, 156 (R).
Lange, F., Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. **110**, 343.
Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 5. Auflage. **108**, 275 (R). **112** 318 (R).
Laue, M. v., *Friedrich, W.*, *Knipping, P.* und *Tank, F.*, Die Interferenz der Röntgenstrahlen. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 204. **107**, 455 (R).
Laun, F., siehe *Walden*. **114**, 275.
Le Blanc, M. und *Richter, K.*, Verhalten und Eigenschaften von Magnesiumoxyden verschiedener Herkunft. **107**, 357.
Lecat, M., Bibliographie de la relativité. **112**, 159 (R).
Legahn, F. A., Physiologische Chemie. Erster Teil. 3. neubearbeitete Auflage. **107**, 140 (R).
Lehmann, O., Aggregatzustände und flüssige Kristalle. **102**, 91.
— Flüssige Kristalle und ihr scheinbares Leben. **103**, 506 (R).
— *W.*, Energie und Entropie. **101**, 176 (R).
Lembert, M. E., Beiträge zur Konstitution der Hydrate. I. Mitteilung: Zur Systematik der Hydrate salzartiger Verbindungen. **104**, 101.
Levi, S. M., Gesättigte Lösungen von Kalium-Magnesiumsulfat. **106**, 93.
— Löslichkeitskurven bei der Spaltung von Doppelsalzen. **108**, 411.
Lewschin, W. L., Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Dichte und Temperatur. **112**, 167.
Ley, H., siehe *Mecke*. **111**, 385.
— Über Wanderungsgeschwindigkeit isomerer Ionen I. (Teilweise gemeinschaftlich mit *Diekmann, H.*) **106**, 161.
Liesegang, R. E., Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens. Biologische Diffusionen. 2. Auflage. **105**, 333 (R).
— Chemische Reaktionen in Gallerten. 2. umgearbeitete Auflage. **114**, 504 (R).
— Kolloidchemie 1914—1922. **104**, 334 (R).
— Kolloide in der Technik. **109**, 143 (R).
Lifschitz, J. Über Chemilumineszenz und thermochemisches Verhalten von Organomagnesiumverbindungen. **102**, 393.
— Untersuchungen über Rotationspersion. **105**. 27.

Lifschitz, J., Untersuchungen über Rotationsdispersion II. **114**, 485.
Lind, S. C., The Chemical effects of Alpha-Particles and Electrons. **101**, 174 (R).
Lindemann, F. A., Note on the Temperature Coefficient of the Mobility of Ions in Liquids. **110**, 394.
Lippmann, E. O. v., Zeittafeln zur Geschichte der organischen Chemie. **101**, 336 (R).
Loeb, J., Proteins and the theory of colloidal behavior. **104**, 488 (R).
— *L. B.*, Der Schwärzungsprozess der Zinksulfidphosphore. **109**, 77.
— *S.*, siehe *Schwab, S. M.* **114**, 23.
Lorenz, H., Das Verhalten fester Körper im Fliessbereich. **114**, 335 (R).
— *R.*, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. **102**, 105 (R).
— Über die Nernstsche Ableitung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung. **110**, 40.
— Wie findet man den Grenzwert des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte? **102**, 107 (R).
Lorentz, H. P., Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung. **104**, 490 (R).
Löwenstein, L., Automatische Gasanalyse. **110**, 799.
Löwenthal, H., siehe *Wintgen, R.* **109**, 378, 391.
Lubman, N., siehe *Petrenko-Kritschenko.* **115**, 289.
Lüthy, A., Absorptionsspektra im Ultravioletten von ungesättigten Verbindungen. Dampfspektra von Acrolein, Crotonaldehyd und Glyoxal. **107**, 285.
Lütkemeyer, H., siehe *Bodenstein, M.* **114**, 208.

Mache, H., Einführung in die Theorie der Wärme. **101**, 335 (R).
Magnus, A., Atomwärme des Silbers bei hohen Temperaturen. **110**, 188.
Mahnert, P., siehe *Volmer.* **115**, 239.
Marcusson, J., Die natürlichen und künstlichen Asphalte, ihre Gewinnung, Zusammensetzung und Untersuchung. **102**, 108 (R).
Margosches, B. M., Die chemische Analyse. **115**, 335 (R).
Mark, H., siehe *Gonell, H. W.* **107**, 181.
— siehe *Hoffmann.* **111**, 321.
— siehe *Hassel.* **111**, 357.
— siehe *Katz, J. R.* **115**, 388.
— und *Wigner, E.*, Die Gitterstruktur des rhombischen Schwefels. **111**, 398.
Marx, E., Handbuch der Radiologie. **115**, 333 (R).
Mayer, Hermann, Absorptionsspektrum und spezifische Wärme des Chlordioxyds. **118**, 220.
Mecke, R. und *Ley, H.*, Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei Kupfersulfatlösungen. **111**, 385.
Mecklenburg, W., Kurzes Lehrbuch der Chemie. 2. Auflage. **112**, 492 (R).
Meester, de, siehe *Cohen, E.* **108**, 103. **112**, 150. **114**, 321.
Meidinger, W., Untersuchungen über die photographische Schwärzungskurve. **114**, 89.
Menzel, H., Zur Kenntnis der Perborate. Über die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an Borsäure und Borationen und über die Affinitätsgrösse der Perborsäure. **105**, 402.
Meyer, J., Bariumschwefelsäure und Bariumselensäure. **101**, 498.
— Die Löslichkeit des Bariumselenats. **102**, 369.
Meyer, V. und *Jacobson, V.*, Lebrbuch der organischen Chemie. 2. Band. 4. Teil. **114**, 159 (R).

Michaelis, L., Die Wasserstoffionenkonzentration. Ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung. **103**, 157 (R).
— Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie, für Mediziner und Biologen. **109**, 144 (R).
— Über Phasengrenzpotentiale. **110**, 266.
— und *Mixutani, M.*, Der Einfluss der Neutralsalze auf das Potential einer *HCl*-Lösung gegen die Wasserstoffelektrode. **112**, 68.
Mieleitner, K., siehe *Groth*. **104**, 176 (R).
Millikan, R. A., Das Elektron. Seine Isolierung und Messung. Übersetzt von *Karl Stöckl*. **104**, 336 (R).
Mirtl, K. A., siehe *Skrabal*. **111**, 109.
Mixutani, M., siehe *Michaelis, L.* **112**, 68.
Moesveld, A. L. Th., siehe *Cohen*, Piezochemische Studien. XVII. **103**, 486. XVIII. **104**, 323. XIX. **105**, 145. XX. **105**, 153. XXI. **105**, 442. XXII. **105**, 450. XXIII. **105**, 455. XXIV. **108**, 103. XXVI. **114**, 321.
— siehe *Cohen*. **109**, 97, 100. **112**, 135, 141, 150. **115**, 151, 433.
— Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten. **103**, 481.
Moles, E., Über die fundamentalen Atomgewichte. **115**, 61.
— und *Clavera, J. M.*, Revision des Atomgewichts des Natriums. **107**, 423.
Mochizuki-Stiftung, Aufruf zur Bewerbung. **102**, 104.
Moye, A., Das Gipsformen. 11. Auflage. **107**, 457 (R).
Muchin, G. E., siehe *Timofeew*. **115**, 161.
Müller, E., Das System Kupferoxyd, Kupferhydroxyd, Cuprit, Natronlauge. Nach Versuchen von Max Kahlert, Georg Wiegand, Ilse Ernst, Johannes Keil und eigenen. **105**, 73.
— Das System Bleihydroxyd, Bleioxyd, Plumbit und Natronlauge. **114**, 129.
— Die alkoholische Vergärung des Formaldehyds durch Osmium II. **107**, 347.
— Die elektrometrische Massanalyse. 2. und 3. verbesserte und vermehrte Auflage. **107**, 457 (R).
— Über das System Chromoxyd, Chromit, Natronlauge **110**, 363.
— *R.*, Beitrag zur Kenntnis der Alaune. **112**, 161.
— Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen. **107**, 460 (R).

Negelein, E., siehe *Warburg, O.* **102**, 235. **106**, 191. **109**, 101.
Nernst, W., Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung. **103**, 506 (R).
— Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. **101**, 173 (R).
— und *Schönflies, A.*, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. 10. vermehrte und verbesserte Auflage. **107**, 456 (R).
Nesselmann, K., Untersuchungen über die Wohlsche Zustandsgleichung, besonders in bezug auf einige thermische Grössen des Wasserdampfes. **108**, 309.
Neuburger, M. C., Das Problem der Genesis des Aktiniums R. **102**, 110 (R).
— Kristallbau und Röntgenstrahlen mit besonderer Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse der Kristallstrukturforschung. **113**, 160.
Neukirch, E., siehe *Herz, W.* **104**, 433.
Neumann, B., Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie. 2. neubearbeitete und erweiterte Auflage. **111**, 474 (R).
— *O.*, siehe *Eucken, A.* **111**, 431.

Neuss, O., Beiträge zur Metallurgie und anderen Arbeiten auf chemischem Gebiet. **104**, 487 (R).
Niggli, B., Lehrbuch der Mineralogie. I. Teil: Allgemeine Mineralogie. 2. Auflage. **115**, 448 (R).
Norberg-Schulz, siehe *Foerster*. **110**, 435.

Obermiller, J., Die Einstellung von Luft auf bestimmte Trocknungs- und Feuchtungsgrade mit Hilfe von Salzen und ähnlichen Stoffen und das „relative Trocknungsvermögen" der Stoffe als Mass ihrer Hygroskopie. **109**, 145.
— Eine neue gewichtsanalytische Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit mit alleiniger Beihilfe von Strömungsmessern. Mitbearbeitet von Martha Goertz. **106**, 178.
Olsson, H., siehe *Smith*. **102**, 26.
Oppenheimer, C., Der Mensch als Kraftmaschine. **101**, 330 (R).
— Die Fermente und ihre Wirkungen. 5. Auflage. **115**, 330 (R).
— Kurzes Lehrbuch der Chemie in Natur und Wirtschaft, nebst einer Einführung in die allgemeine Chemie von Joh. Matula. **108**, 432 (R).
Osaka, Y., On the equilibria of the system consisting of Mercuric Chloride, Ammonium Chloride, Potassium Chloride and water at 25°. **110**, 786.
Ostwald, Wa., Beiträge zur graphischen Feuerungstechnik. **104**, 491 (R).
— *Wo.*, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. **104**, 334 (R).
— *Wo.*, Kleines Praktikum der Kolloidchemie. **102**, 111 (R).
— *Wo.*, Zur Viskosimetrie kolloider Lösungen. **111**, 62.
Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 197 und 201. **102**, 368 (R). Nr. 202 und 208. **105**, 476 (R). Nr. 198. **106**, 304 (R).
Ostwald-Preis. **104**, 332.
Ott, S., Über die pyrogene Dissoziation des Natriumoxalats. **109**, 1.
Overwien, E., siehe *Goldschmidt*. **110**, 251.

Palmaer, W., Eine Aufstellung des periodischen Systems. **110**, 685.
Pamfil, G. P., siehe *Götz*. **109**, 165.
Paneth, F., Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver. **101**, 445. Dicke der adsorbierten Schicht bei der Adsorption von Farbstoffen an Kristallen. **101**, 480.
Pasch, M., Begriffswelt des Mathematikers in der Vorhalle der Geometrie. **104**, 487 (R).
Pastanogoff, W. †, Über die Kinetik der katalytischen Zersetzung der Bromkamphokarbonsäure. **112**, 448.
Paul, Th., Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren, insbesondere der Weinsäure. **110**, 417.
— Die deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München. Neue Wege der Lebensmittelchemie. **102**, 208 (R).
Pedersen, K., siehe *Brönsted*. **103**, 307. **108**, 185.
Peereboom, D. H., siehe *Cohen*. **104**, 323.
Perrin, J., Die Atome. 3. Auflage. **114**, 334 (R).
Petrenko-Kritschenko, Bogatsky, W. und *Lubman, N.*, Über die Geschwindigkeit der Esterbildung. **115**, 289.
Petzoldt, J., Die Stellung der Relativitätstheorie in der geistigen Entwicklung der Menschheit. 2. Auflage. **108**, 280 (R).

Pfeiffer, P., Organische Molekülverbindungen. **103**, 155 (R).
Philippson, A., Grundzüge der allgemeinen Geographie. **104**, 492 (R).
Phragmén, G., siehe *Westgren*. **102**, 1.
Plácinteanu, J. J., Die Abhängigkeit der Verdampfungswärme und der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit von den Molekularkräften. **113**, 290.
Plaut, H., siehe *Bodenstein, M.* **110**, 399.
Ploetz, G., siehe *Arndt, K.* **110**, 237.
Plotnikow, J., Photochemische Studien. XVII. Über die photochemische Oxydation von Jodwasserstoff. (Kritische Betrachtungen.) **111**, 171.
Polanyi, M., Beeinflussung des osmotischen Druckes und Quellungsdruckes und Adsorption. **114**, 387.
Pollak, F., siehe *Klemenc*. **101**, 150.
Pollitzer, P., Über den Einfluss indifferenter Gase auf die Sättigungsdampfkonzentration von Flüssigkeiten. **110**, 768.
Poma, G., Einfluss der Neutralsalze auf das Potential der Metallelektroden. **107**, 329.
Pöschl, V., Einführung in die Kolloidchemie. 6. verbesserte Auflage. **107**, 456 (R).
Pringsheim, F., Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie. **106**, 442 (R).
Procter, R., Taschenbuch für Gerbereichemiker. 3. Auflage. **112**, 159 (R).
Przeborowsky, J., Über den Einfluss der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode. (Unter Mitwirkung von M. Fleissner und A. Salrodina.) **107**, 270.
Pummerer, R., Organische Chemie. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band III. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. **108**, 431 (R).
Puschin, N. A. und *Grebenschtschikow, J. V.*, Über die Anwendung der pyrometrischen Methode zur Untersuchung von Gleichgewichten bei hohen Drucken. **113**, 57.

Ramstetter, H., siehe *Braune*. **102**, 480.
Rassow, B., Technische Fortschrittsberichte. Band III, P. Krais, Textilindustrie. **112**, 159 (R).
Rechenberg, C. v., Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis. **112**, 317 (R).
Redlich O., siehe *Gross*. **104**, 315.
Rehbinder, P., Über die Abhängigkeit der Oberflächenaktivität und der Oberflächenspannung der Lösungen von der Temperatur und Konzentration. I. **111**, 447.
Rehenburg, R. Gruber v., siehe *Kremann*. **110**, 559.
Remy, H., Chemisches Wörterbuch. Teubners kleine Fachwörterbücher Nr. 10—11. **112**, 491 (R).
Reichinstein, D., Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionstherme. Unter Mitarbeit von P. Bernays im Kapitel 3. **107**, 119.
— Ein elektrolytischer Stromverstärkungseffekt, ein neuer elektrolytischer Verdrängungseffekt und der Zusammenhang zwischen Elektrolyse und Elektronenemission im Vakuum. III. Nach gemeinsam mit M. Rothschild ausgeführten Versuchen. **102**, 209.
Reis, A., Untersuchung über die Härte fester Stoffe und ihre Beziehungen zur chemischen Konstitution. **102**, 298.
Rie, E., Über den Einfluss der Oberflächenspannung auf Schmelzen und Gefrieren. **104**, 349.

Rinne, F., Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbild der Kristalle. **103**, 507 (R).
— Röntgenographische Feinbaustudien. **103**, 506 (R).
Richter, K., siehe *Le Blanc, M.* **107**, 357.
Riesenfeld, E. H., Über die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Knallgasflamme. **110**, 801.
Riethof, G., siehe *Drucker.* **111**, 1.
Rohn, K., Stereometrie. **102**, 368 (R).
Rosenbusch, H., Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. **104**, 175 (R).
Roth, W., Der Entwicklungsgang der Chemie zur Wissenschaft. **115**, 160 (R).
— *W. A.*, Ein einfaches chemisches Mittel, die Wirksamkeit einer Rührvorrichtung zu prüfen. **110**, 57.
— und *Scheel, K.*, Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Auflage. **109**, 303 (R).
Rothmund, V., Über den Einfluss der Anionen auf die Passivierbarkeit der Metalle. **110**, 384.
Ruer, R., Metallographie in elementarer Darstellung. 2. Auflage. **105**, 336 (R).
— Über das Le Chateliersche Prinzip und seine Anwendung auf die Kristallisationsvorgänge in binären Systemen. **110**, 60.

Sachs, G., Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle. **115**, 332 (R).
Salkind, J., Über die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktionen. **104**, 177.
Salpeter, J., Einführung in die höhere Mathematik für Naturforscher und Ärzte. **101**, 175 (R).
Sande Bakhuyzen, W. H. van de, Die chemische Konstante von Wasserstoff. **111**, 57.
— Zur Prüfung des Nernstschen Wärmetheorems. **111**, 39.
Saslawsky, J. J., Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit von deren Temperatur und chemischer Struktur. **113**, 111.
— Die Dichte der Flüssigkeit und deren Temperatur. **109**, 111.
Sawaritzky, N., siehe *Wrewsky.* **112**, 90, 97.
Schaffganz, siehe *Benrath.* **103**, 139.
Schalek, E., siehe *Freundlich.* **108**, 153.
Scharloff, L., siehe *Wrewsky, N.* **112**, 97.
Schay, G., Über die kinetische Theorie des osmotischen Druckes. **106**, 378.
Schelle, F., Über Adsorption. **114**, 394.
Scheminzky, F., Ein neues Induktorium für Leitfähigkeitsmessungen mit Wechselstrombetrieb. **104**, 349.
— Ein neues Induktorium für Leitfähigkeitsbestimmungen für Anschluss an Gleichstromnetze. **109**, 435.
Schilow, N., Adhäsionskräfte in Lösungen. III. Studien über die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Lösungsmitteln. **101**, 353.
Schleede, A., Röntgenographische Untersuchung lumineszenzfähiger Systeme. **106**, 37.
— Über die Schwärzung des Zinksulfids durch Licht. Nach gemeinsamen Versuchen mit M. Hertz und W. Kordatzki. **106**, 386.
Schmidt, G. C., Binäre Flüssigkeitsgemische. **101**, 286.
— Über Passivität. **106**, 105.
— und *Durau, F.*, Über Adsorption. (6. Abhandlung.) **108**, 128.
Schmidt-Gadamer, Anleitung zur qualitativen Analyse. **102**, 367 (R).

Schoenflies, A., Theorie der Kristallstruktur. **108**, 431 (R).
Schuftan, P., siehe *Herz*. **101**, 269.
Schükarew, A., Untersuchungen über die magneto-chemischen Erscheinungen. **113**, 441.
— Nachtrag zu meiner Untersuchung über magneto-chemische Erscheinungen. **114**. 500.
Schreiner, E., Experimenteller Beitrag zur Bestimmung der molekularen Wärmeleitfähigkeit und der Molekularwärme zweiatomiger Gase bei tiefen Temperaturen. **112**, 1.
— Der Dissoziationszustand von Säuren in Alkoholen. **111**, 419.
— Zur Ableitung des Zusammenhanges zwischen den osmotischen Koeffizienten und den Aktivitätskoeffizienten. **111**, 415.
Schulze, A., Binäre Flüssigkeitsgemische. **101**, 109.
— Verhalten der Cadmiumamalgame in Beziehung zum Westonschen Normalelement. **105**, 177.
— siehe *Guertler*. **104**, 90. **106**, 1.
Schuster, C., siehe *Freundlich*. **105**, 119.
Schwab, G. M., Über Ozon. **110**, 599.
— und *Loeb, S.*, Über rein elektrische Stickoxydbildung. **114**, 23.
— und *Hantke, G.*, Über den Lösungsvorgang von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff. **114**, 251.
Schwarz, R., Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe. 2. vermehrte Auflage. **105**, 176 (R).
Schweikert, G., siehe *Grunmach, L.* **113**, 432.
Seifriz, W., siehe *Freundlich*. **104**, 203.
Seiliger, O., Graphische Thermodynamik: Berechnung der Verbrennungsmaschinen und Turbinen. **104**, 491 (R).
Selle, H., Über Schallgeschwindigkeiten im Stickstoffdioxyd. **104**, 1.
Sementschenko, Wol., Zur Theorie der binären Elektrolyte. **112**, 128.
Siebel, K., Die Elektrizität in Metallen. **108**, 152 (R).
Siedentopf, K., siehe *v. Halban, H.* **103**, 55.
Siegbahn, M., Einige Bemerkungen zur Arbeit: „Röntgenographisch-chemische Untersuchungen" von Hugo Stintzing. **109**, 431.
— Spektroskopie der Röntgenstrahlen. **112**, 157 (R).
Simon, F., Die chemische Konstante des Quecksilbers. **107**, 279.
— Über die atomare elektrische Leitfähigkeit der Metalle. **109**, 136.
— Über die chemischen Konstanten einatomiger Gase. **110**, 572.
Simson, Cl. v., Röntgenuntersuchungen an Amalgamen. **109**, 183.
Sirk, H., Die Berechnung von Molekulardurchmessern aus Oberflächenspannung und Verdampfungswärme. **114**, 114.
Sieverts, A., Zerfallsgeschwindigkeit kristallinischer Stoffe. **102**, 89.
Skrabal, A., Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Formaldehydacetats. **103**, 451.
— *Brunner, E.* und *Airoldi, H.*, Über die Hydrolysegeschwindigkeit der Mischacetale. **111**, 109.
— und *Mirtl, H. K.*, Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Acetale und Ketale. **111**, 98.
Smith, L., Die Abhängigkeit der alkalischen Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution des Alkohols. **102**, 26.
— Studien über Essigsäureester von mehrwertigen Alkoholen. I. Mitteilung. Gibt es einen Zusammenhang zwischen Verseifungsgeschwindigkeit und Darstellungsmethode bei Glycerinacetinen? **102**, 54.

Smith, L., Über Michaels „Additions- und Abspaltungsregel". Ein Versuch zur Erklärung. **102**, 359.
Smits, A., Retrograde Ausfällung der Salze aromatischer Säuren. **104**, 481.
— Über den Einfluss intensiver Trocknung auf innere Umsetzungen. II, **111**, 161.
Smoluchowski, M. v., Abhandlungen über die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen. **111**, 160 (R).
Smolzyk, E., siehe *Auerbach*. **110**, 65.
Sobotka, H., siehe *Kuhn, R.* **109**, 65.
Sommerfeld, A., Atombau und Spektrallinien. **102**, 365 (R).
— — 4. umgearbeitete Auflage. **114**, 504 (R).
Specketer, H., Über die Gewinnung der Tonerde aus Ton. **110**, 514.
Spiegel, L., Heilmittel und Gifte im Lichte der Chemie. **115**, 331 (R).
Stapelfeldt, F., siehe *Freundlich*. **114**, 161, 190.
Stavenhagen, A., Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Auflage. **101**, 335 (R).
Steinwehr, H. v., siehe *Jaeger, W.* **105**, 204. **114**, 59.
Stern, K., Elektrophysiologie der Pflanzen. 4. Band der Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und Tiere. **114**, 502.
— *O.*, siehe *Estermann, J.* **106**, 399.
Stintzing, H., Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916. **101**, 176 (R).
— Röntgenographisch-chemische Untersuchungen. I. Röntgenspektra und Periodisches System. **107**, 154.
— — II. Die Röntgenmethodik. **107**, 163.
— — III. Quantitative chemische Analyse durch Röntgenstrahlen. **108**, 51.
— — IV. Hochvakuum-Messinstrumente. **108**, 70.
— Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn M. Siegbahn zu der Arbeit „Röntgenographisch-chemische Untersuchungen". **111**, 157.
Strache, H. und *Lant, R.*, Kohlenchemie. **112**, 320 (R).
Stranski, I., siehe *Günther, P.* **106**, 433.
— Über die Gleichrichterwirkung der Kontaktdetektoren. **113**, 131.
Strebel, E., siehe *Pollitzer, P.* **110**, 768.
Strecker, K., Jahrbuch der Elektrotechnik. 9. Jahrg. **104**, 490 (R).
— — 10. Jahrgang 1921. **107**, 454 (R).
Suter, P., Elektronentheorie der Metalle mit besonderer Berücksichtigung der Theorie von Bohr und der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen. **108**, 152 (R).
Svedberg, Th., Dekadenz der Arbeit. **108**, 152 (R).
— Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dritte Auflage. **105**, 335 (R).
Syrkin, J. K., Zur kinetischen Begründung der chemischen Affinität. **106**, 243.
Szegvari, A., Zur Theorie der Elastizität kolloider Lösungen. **108**, 175.
— Über die ultramikroskopische Untersuchung linearer Elemente. II. Die Stäbchensole. **112**, 295.

Tammann, G., Die Entstehung des freien Sauerstoffs der Luft. **110**, 17.
— Lehrbuch der Metallographie. 2. Auflage. **101**, 333 (R).
Tananaeff, N. A., Über die Gleichgewichtsreaktion $Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$. **114**, 49.

Terada, Y., siehe *Bethe, A.* **112**, 250.
— Versuche über die Dialysegeschwindigkeit verschiedener organischer und anorganischer Substanzen und die Beeinflussung derselben durch Säuren und Basen. **109**, 199.
Thiel, A., Bemerkungen über Zwitterionen und innere Salze. **113**, 53.
— und *Dassler, A.*, Über das Zwitterion des Helianthins und das dielektrische Verhalten seiner Lösungen. **108**, 298.
Thiersch, F., Zur Kinetik gekoppelter Reaktionen. **111**, 175.
Thunberg, P., Über einen neuen Weg von der Kohlensäure zum Formaldehyd. Ein Beitrag zur Theorie der Kohlensäureassimilation. **106**, 305.
Timofeew, W. F. †, *Muchin, G. E.* und *Gurewitsch.* Die Neutralsalzwirkung auf die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür. **115**, 161.
Tödt, P., Die elektrolytische Abscheidung unedler Radioelemente. **113**, 329.
Tomoff, G., siehe *Jellinek.* **111**, 234.
Tramm, H., Über den Einfluss der Trocknung auf photochemische Reaktionen. **105**, 356.
Trautz, M., Lehrbuch der Chemie. Bd. I. Stoffe. **105**, 173 (R).
Tschermak, E., v., Versuche über Pflanzenhybriden. Zwei Abhandlungen. 4. Auflage. **108**, 276 (R).

Ulich, H., Über die Messung sehr hoher Elektrolytwiderstände mit Hilfe der Kohlrauschschen Methode. **115**, 377.
— siehe *Walden, P.* **106**, 49. **107**, 219. **110**, 43. **114**, 275. **114**, 297. **115**, 177.

Vageler, P., Schwimmaufbereitung der Erze. **101**, 328 (R).
Valentiner, S., Vektoranalysis. 3. umgearbeitete Auflage. **107**, 140 (R).
Vanino, L., Die Haupttatsachen der organischen Chemie. Samml. Kosel. **107**, 455 (R).
— Handbuch der präparativen Chemie. Bd. I. 2. Auflage. **101**, 327 (R).
— Bd. II. Organischer Teil. 2. Auflage. **106**, 303 (R).
Voller, siehe *Cohen.* **104**, 323.
Volmer, M., Thermodynamische Folgerungen aus der Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe. **115**, 253.
— Zum Problem des Kristallwachstums. **102**, 267.
— und *Kirchhoff, P.* Die Dampfdrucke von festem und flüssigem Benzophenon zwischen 0° und 48°. **115**, 233.
— und *Mahnert, P.*, Über die Auflösung fester Körper in Flüssigkeitsoberflächen und die Eigenschaften der dabei entstehenden Schichten. **115**, 253.
Vorländer, D., Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinischen Flüssigkeiten. **105**, 211.
— Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten. **111**, 472 (R).
Vorwerk, W., siehe *Paneth, F.* **101**, 445. **101**, 480.

Wagner, C., Der Mechanismus der Oxydation des Jodions durch Ferricyanion und Ferriion. **113**, 261.
— Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten. **115**, 130.
— Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen. **115**, 121.

Walden, P., Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten wässerigen Salzlösungen bei 0°, 18° und 100°. **106**, 49.
— Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. Handbuch der angewandten physik. Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Bredig, G. Bd. XIII. **108**, 435 (R).
— Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln. **108**, 151 (R).
— Über die Berechnung der Grenzwerte λ_∞ des Äquivalentleitvermögens von einwertigen Salzen in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen. **108**, 341.
— Das Leitvermögen der Lösungen. **111**, 320 (R).
— Das Leitvermögen der Lösungen II. und III. Teil. **112**, 160 (R).
— und *Ulich, H.*, Über die Beweglichkeit einwertiger Ionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. **107**, 219.
— und *Ulich, H.*, Der heutige Stand unserer Kenntnisse von den Dielektrizitätskonstanten der wässerigen und nichtwässerigen Elektrolytlösungen. **110**, 43.
— und *Ulich, H.*, Ergebnisse einiger neuer Leitfähigkeitsuntersuchungen an nichtwässerigen Salzlösungen. Die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur; Ionenwanderungsgeschwindigkeiten. **114**, 297.
— und *Werner, O.*, Über die Dielektrizitätskonstanten (ε-Konstanten) gechlorter Paraffine und Olefine. **111**, 465.
— *Ulich, H.* und *Laun, F.*, Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten methyl- und äthylalkoholischen Lösungen bei 0°, 25° und 56°. **114**, 275.
— *Ulich, H.* und *Werner, O.*, Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. I. Beschreibung einer Apparatur zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen. **115**, 177.
Walker, J., Einführung in die physikalische Chemie. **101**, 175 (R).
Warburg, O., Über den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation. **102**, 235.
— Über den Einfluss der Wellenlänge auf den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation. **106**, 191.
— und *Negelein, E.*, Bemerkungen zu einem Aufsatz von Weigert, F. **108**, 101.
Wartenberg, H. v., Entflammungstemperatur von Wasserstoffknallgas. **105**, 205.
— Über Ozon aus Flammen. **110**, 285.
Wasastjerna, J. A., Bau der Atome und Moleküle: im Lichte der Dispersionstheorie. **101**, 193.
Wedekind, E., Stereochemie. 3. Auflage. **108**, 279 (R).
Wegscheider, R., Beiträge zur photochemischen Kinetik. **103**, 273.
— Über das Mass der chemischen Affinität. **106**, 18.
— Bemerkung zu der Abhandlung von Friedrich Thiersch „Zur Kinetik gekoppelter Reaktionen". **113**, 55.
Weigert, F., Absorption und Dispersion der Strahlung. **101**, 414.
— Zur Theorie der Strahlungsumformungen. I. Der allgemeine Mechanismus photochemischer Prozesse. **102**, 416.
— Photochemische Bemerkungen zur Thunbergschen Theorie der Assimilation der Kohlensäure. **106**, 313.
— Zur Geschichte der Assimilation der Kohlensäure. **109**, 79.
— und *Kellermann, K.*, Zur Photochemie des Chlors. **107**, 1.
— und *Kellermann, K.*, Zur Theorie der Strahlungsumformungen. II. Die photochemischen Chlorreaktionen. **106**, 407.

Weinhold, A. F., Physikalische Demonstrationen. **102**, 507 (R).
Weinland, R., Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. 2. Auflage. **115**, 331 (R).
Weiser, N., siehe *Holluta, J.* **101**, 489.
Wendlandt, R., Experimentelle Untersuchungen zur Detonationsgrenze gasförmiger Gemische. **110**, 637.
Werner, A., Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Neubearbeitet von Paul Pfeiffer. 5. Auflage. **108**, 432 (R).
— *O.*, siehe *Walden, P.* **111**, 465. **115**, 177.
Wertheimer, E., Über die chemischen Konstanten der Sättigungsgleichungen. **104**, 203.
Westgren, A., Zum Kristallbau des Eisens und Stahls. **102**, 1.
Weyl, H., Raum, Zeit, Materie. 4. Auflage. **101**, 506 (R).
Wien, W., Kanalstrahlen. Bd. IV. I. Teil. 2. Auflage. **107**, 454 (R).
Wiesler, K., Die chemischen Grundstoffe. **107**, 141 (R).
Wigner, E., siehe *Mark, H.* **111**, 398.
Wild, H., Elektrokapillarkurven in nichtwässerigen Lösungen. **103**, 1.
Wilke, E. und *Kuhn, H.*, Über die Oxydation des Wasserstoffs durch Kaliumpermanganat. **113**, 313.
Winter, H., Physik und Chemie. 2. Auflage. **114**, 160 (R).
Wintgen, R., Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen. I. Mitteilung. Alkalipeptisierte Zinnsäure. **103**, 238.
— siehe *Ehringhaus.* **104**, 301. **108**, 406.
— und *Biltz, M.*, Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen. II. Mitteilung. Kolloides Eisenoxyd. **107**, 403.
— und *Löwenthal, H.*, Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen. III. Mitteilung. Kolloides Chromoxyd. **109**, 378.
— — Zum Mechanismus der gegenseitigen Fällung von Kolloiden. **109**, 391.
Winther, Ch., Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln und im Lichte. Ein Beitrag zur Theorie des photochemischen Prozesses. **108**, 236.
— Die Oxydation des Jodwasserstoffs. II. (Antwort an Herrn J. Plotnikow). **113**, 275.
Wohl, K., Die chemischen Konstanten von Chlor, Brom und Jod im ein- und zweiatomigen Zustand. **110**, 166.
Wosnessensky, S., Adhäsionskräfte in Lösungen. IV. Notiz über den Einfluss der Temperatur auf die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Phasen. **104**, 46.
— Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssiger Phasen. I. **115**, 405.
Wreschner, M., siehe *Freundlich.* **106**, 366.
Wrewsky, M. und *Kaigorodoff, A.*, I. Wärmekapazität wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff und Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen. **112**, 83.
— und *Sawaritzky, N.*, II. Die Bildungswärmen wässeriger Lösungen von *HCl* und NH_3 bei verschiedenen Temperaturen. **112**, 90.
— — und *Scharloff, L.*, III. Die Bestimmung des Dampfdruckes und der Zusammensetzung des Dampfes wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen. **112**, 97.
— IV. Über das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf wässeriger Lösungen von *HCl* und *HBr*. **112**, 109.

Wrewsky, M., V. Über das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit wässeriger Lösungen des Ammoniaks. **112**, 117.
— und Mitarbeiter, Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung. **113**, 490.
Wunderly, K., Über die Hydrolyse der Aminosäuren durch Kohle. **112**, 175.
Wüst, F., Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. **101**, 172 (R). **103**, 159 (R). **107**, 143 (R).

Zechmeister, L., Zur Kenntnis des optischen Drehungsvermögens von Zuckerarten in Salzsäure. **103**, 316.
Zeglin, H., siehe *Auerbach, F.* **103**, 161.
Zeh, H. P., siehe *Freundlich, H.* **114**, 65.
Zimmermann, L., siehe *Reis, A.* **102**, 298.
Zintl, E., Einführung in das Studium der anorganischen Chemie. **107**, 455 (R).
Zocher, H., siehe *Freundlich, H.* **105**, 119. **114**, 161. **114**, 190.
Zsigmondy, R., Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie. II. Elektrische Teilchenladung und der neue Begriff Mizelle. **101**, 292.
— Über Strukturen und Zusammensetzung von Seifengelen. **108**, 303.
— Über den Zerteilungszustand hochmolekularer Farbstoffe in wässeriger Lösung. (Mit experimentellen Daten von Frl. Beger und Dr. E. Joël.) **111**, 211.
— und *Joël, E.* Goldschutz und Fällung durch Eiweisskörper. **113**, 299.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

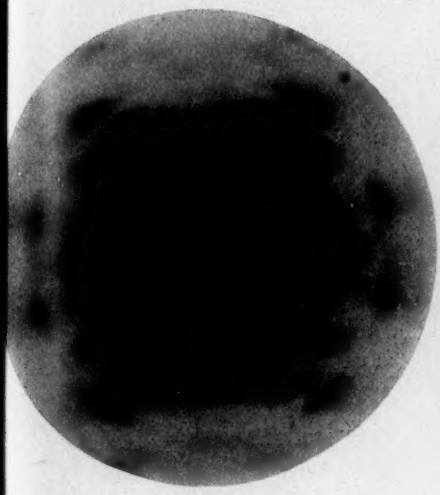

Fig. 1

amie parallelgerichtet; lufttrocken; ohne *Ni*-Filter. Am quator sind die Punkte (020) α u. (020) β deutlich zu sehen

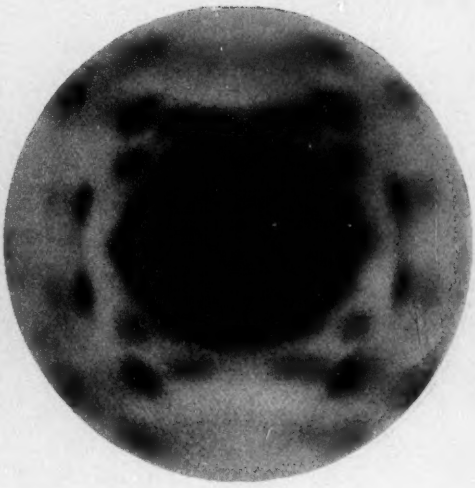

Fig. 2

Ramie wie in Fig. 1 mit *Ni*-Filter aufgenommen. Der Punkt (020) β hat an Intensität sehr abgenommen

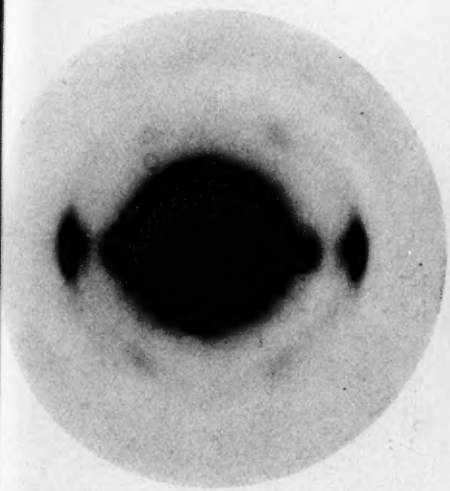

Fig. 3

Ramie wie Fig. 1 in $ZnCl_2$ (spez. Gew. 1,52) aufgenommen ohne *Ni*-Filter; die Aufnahme ist infolge der Absorption der Lösung etwas schwächer; im übrigen ein unverändertes Diagramm

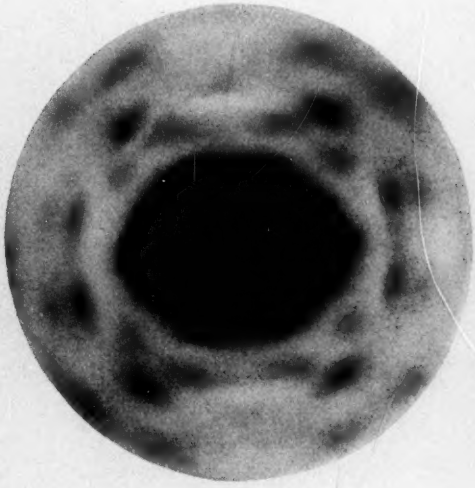

Fig. 4

Ramie von Fig. 3 nach dem Auswaschen; mit *Ni*-Filter aufgenommen; zeigt ein unverändertes Diagramm

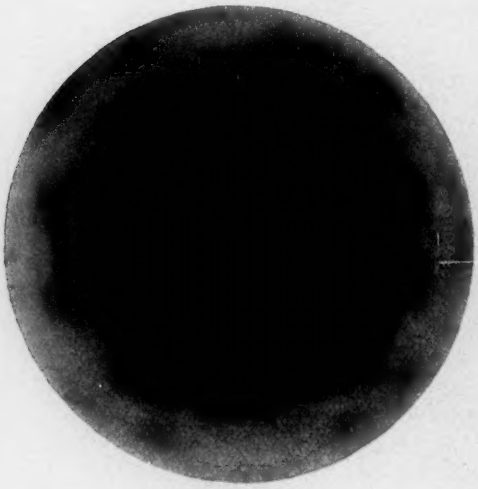

Fig. 5

Ramie in konz. Lösung von Rhodancalcium gequollen, ausgewaschen und mit *Ni*-Filter aufgenommen; das Diagramm ist unverändert

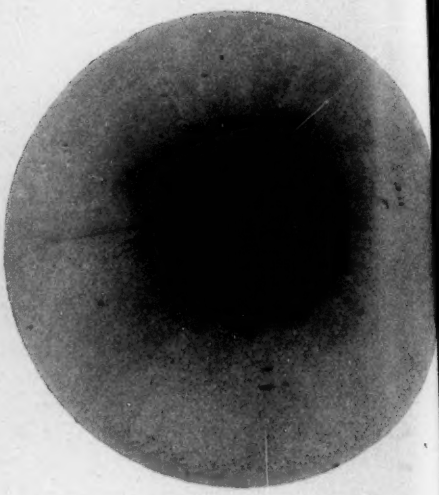

Fig. 6

Ramie in fast gesättigter *KJ*-Lösung aufgenommen; vo... Zellulosediagramm sieht man nichts mehr

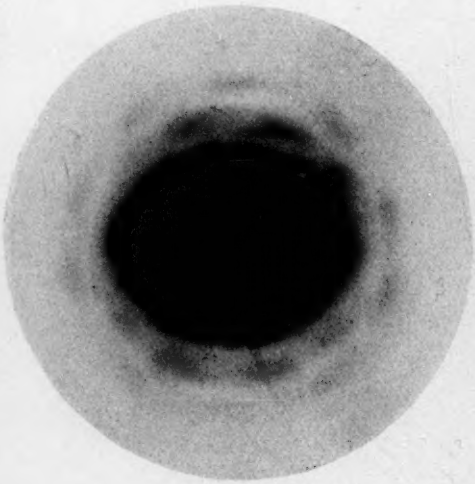

Fig. 7

Ramie in H_2SO_4 gequollen, ausgewaschen und mit *Ni*-Filter aufgenommen. Bis auf eine leichte Verlängerung der Interferenzen auf den Debye-Scherrer-Kreisen ist es ein unverändertes Diagramm

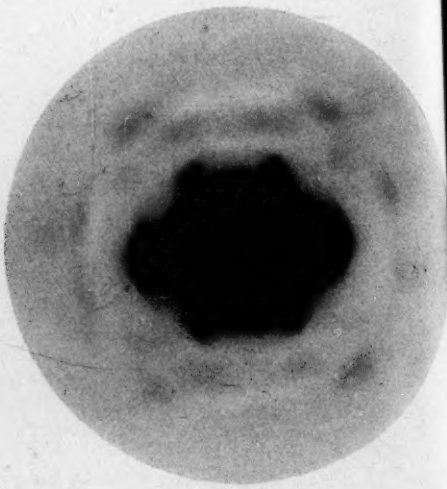

Fig. 8

Ramie in HNO_3 gequollen, ausgewaschen und mit *Ni*-Filter aufgenommen. Der äquatoriale Streifen (020) β, dessen Intensität durch das *Ni*-Filter stark herabgesetzt ist, besitzt hier stärkere Schwärzung, als im normalen Diagramm

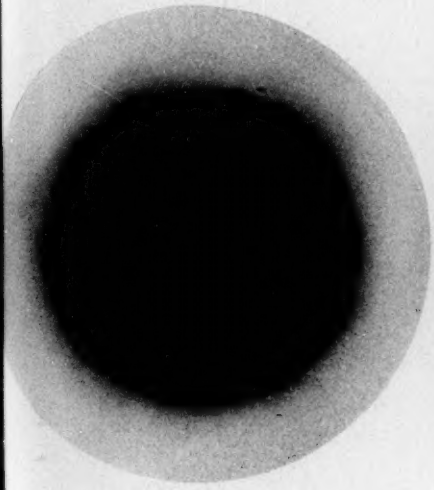

Fig. 9

mie in 16% *NaOH*; man erkennt 2 Interferenzen am Äquator und einen verwaschenen Ring

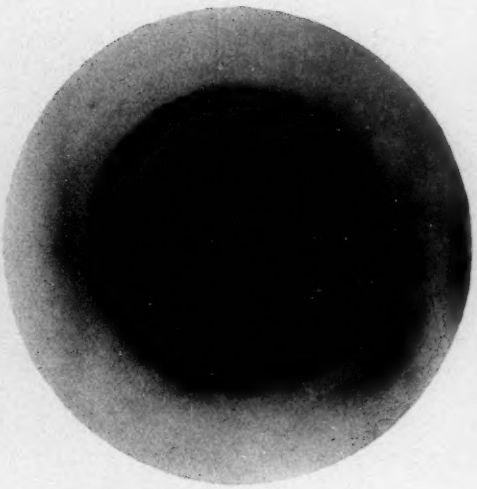

Fig. 10

Ramie in 10% *LiOH* aufgenommen; das Zellulosediagramm ist fast ganz verschwunden; die neuen Streifen am Äquator sind deutlich zu sehen

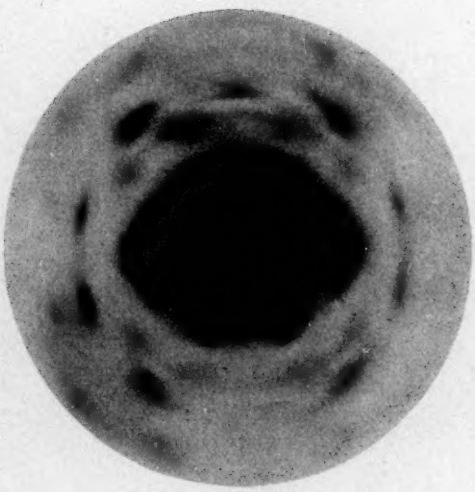

Fig. 11

Ramie in 5% *LiOH*. Abgesehen von einer leichten Verschmierung der Interferenzen entlang der Debye-Scherrer-Kreise, ist hier keine Änderung im Diagramm bemerkbar